(19) 日本国特許庁(JP)

· :

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2004-37855 (P2004-37855A)

(43) 公開日 平成16年2月5日 (2004. 2.5)

長野県塩尻市大門七番町5-15 有限会

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学

最終頁に続く

10

社マイクロジェット内

工業株式会社内

(51) Int.Cl. ⁷ GO2F BO5D BO5D GO2F	1/1339 3/00 7/00 1/13	F I GO2 F BO5 D BO5 D GO2 F	1/1339 3/00 7/00 1/13	500 D H	テーマ 2日(2日(4日(89	(参考)
			審查請	求 未請求	請求項の数 2	OL	(全 17 頁)
(21) 出願番号 (22) 出願日		特願2002-194956 (P2002-194956) 平成14年7月3日 (2002.7.3)	(71) 出願人	有限会	589 社マイクロジェ 塩尻市大門七番		15号
			(71) 出願人	積水化:	174 学工業株式会社 大阪市北区西天	満2丁目	∃4番4号
			(74) 代理人		586	• F	•

(72) 発明者 山口 修一

(72) 発明者 上田 倫久

(54) 【発明の名称】液晶表示装置の製造方法

(57)【要約】

【課題】スペーサを非表示部分に精度よく配置することができ、高い表示品質を有する液晶表示装置の製造方法を提供する。

【解決手段】インクジェット装置のノズルからスペーサ分散液の液滴を吐出して基板上に着弾させることによりスペーサを前記基板上に配置する工程を有する液晶表示装置の製造方法であって、スペーサを基板上に配置する工程において、ノズルと基板との相対速度 V_1 (m/s)、スペーサ分散液の液滴先端がノズルより吐出されはじめてからスペーサ分散液の液滴後端がノズルより吐出され終わるまでに要する時間 t(s)、ノズルと基板との距離 L(m)、基板の表面とスペーサ分散液の液滴の吐出方向とのなす角度 θ (度)、スペーサ分散液の液滴先端の速度 V_2 (m/s)、スペーサ分散液の液滴後端の速度 V_3 (m/s)を制御することにより、下記式(1)で求められる着弾間距離 l を d d e d d e d

【数1】

$$1 = V_1 t + \frac{LV_1}{\sin \theta} \cdot \frac{V_2 - V_3}{V_2 V_3}$$
 (1)

【選択図】 なし

30

40

50

【特許請求の範囲】

【請求項1】

インクジェット装置のノズルからスペーサ分散液の液滴を吐出して基板上に着弾させることによりスペーサを前記基板上に配置する工程を有する液晶表示装置の製造方法であって

【数1】

$$1 = V_1 t + \frac{LV_1}{\sin \theta} \cdot \frac{V_2 - V_3}{V_2 V_2} \tag{1}$$

【請求項2】

更に、スペーサを配置した基板とスペーサを配置していない基板とを対向させる工程を有する請求項1記載の液晶表示装置の製造方法であって、どちらか一方の基板は、一定のパターンに従って配列された画素領域と、前記画素領域を画する格子状の遮光領域からなるカラーフィルタが形成されており、

スペーサは、前記格子状の遮光領域の格子点に対応する位置に配置されている ことを特徴とする液晶表示装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、スペーサを液晶表示装置基板の非表示部分に精度よく配置することができ、スペーサによる光漏れ及び光抜けを防止した高い表示品質を有する液晶表示装置の製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】

液晶表示装置は、現在、パソコン、携帯電子機器等に広く用いられている。液晶表示装置は、一般に、図1に示したように、2枚の透明基板1の内側に透明電極3、配向膜9、カラーフィルタ4、ブラックマトリクス5等が形成され、2枚の透明基板1の外側に偏光板2が配置され、2枚の透明基板1の周囲にシール材10が配設され、シール材10を介して対向配置された2枚の透明基板1の空隙に液晶7が封入されて構成されている。この液晶表示装置において2枚の透明基板1の間隔を規制し適正な液晶層の厚み(セルギャップ)を維持する目的で使用されているのがスペーサ8である。

[0003]

従来の液晶表示装置の製造方法においては、画素電極が形成された基板上にスペーサをランダムかつ均一に散布することから、図1に示したように表示部である画素電極上にもスペーサが配置されてしまうことがあった。スペーサは、通常、合成樹脂やガラス等からなり、画素電極上にスペーサが配置されると消偏作用によりスペーサが配置された部分が光漏れを起こす。また、スペーサ表面で液晶の配向が乱れることにより光抜けが起こり、コントラストや色調が低下して表示品質が悪化する。更に、TFT液晶表示装置においては、スペーサが基板上のTFT素子上に配置されると、基板に圧力がかかったときに素子を破損させてしまうという重大な問題もあった。

[0004]

このようなスペーサのランダム散布に伴う問題を解決するために、スペーサを液晶表示装

20

30

40

50

置の非表示部である遮光領域にのみ配置することが提案されている。このようにスペーサを特定の位置にのみ配置する方法としては、例えば、特開平4-198919号公報には、開口部を有するマスクを開口部と配置させたい位置とをあわせた上でスペーサを開口部に相当する位置にのみ配置する方法が開示されており、特開平6-258647号公報には、感光体に静電的にスペーサを吸着させた後に透明基板に転写する方法が開示されている。しかしながら、これらの方法では基板上にマスクや感光体を直接接触させるため、基板上の配向膜を損傷したりして液晶表示の画質を低下させる原因になるという問題があった。

[0005]

これに対して、特開平10-339878号公報には、基板上の画素電極に電圧を印加し、帯電させた樹脂スペーサを散布することで静電的斥力によって特定の位置に配置する方法が提案されている。しかしながら、この方法では配置させたいパターンに従った電極を必要とするため、完全に任意の位置に配置することが不可能であり、特定の種類の液晶表示装置の製造には適用できない場合があった。

[0006]

一方、特開昭 5 7 - 5 8 1 2 4 号公報には、インクジェット法によってスペーサを配置する方法が開示されている。この方法は、上述の方法のように基板にマスク等を接触させることもなく、任意の位置に任意のパターンでスペーサを配置できる点で有効な方法であるといえる。

[0007]

しかし、従来のインクジェット法では、基板上に着弾した液滴が円形に拡がったり、吐出された液滴が複数の液滴に分離したとしても同一箇所に着弾するため再び液滴が重ね合わされて大きな液滴となり、着弾した液滴の大きさ(着弾径)を、スペーサを配置するのに適した基板上のブラックマトリクスと呼ばれる遮光領域の大きさ以下に制御することができないという問題があった。特に印刷用のインクジェットプリンタでは吐出される液滴の着弾位置がわずかでもずれると、画像の解像度が落ちることがある等の問題が発生することがあった。

ブラックマトリクスの幅は、通常、10~30μmであるのに対して、インクジェット法においてインクジェット装置から吐出される液滴の着弾径は一般に約40~200μmであり、着弾径を小さくする必要があった。

[0008]

着弾径を小さくする方法としては、例えば、インクジェット装置のノズルの口径を小さくする方法等が考えられるが、現状のインクジェット装置のノズルの口径は最小でも 2 0 μ m程度であり、液晶表示装置用スペーサの粒子径は一般に 2 ~ 1 0 μ m であることから、インクジェット装置のノズルの口径をこれ以上小さくすることは、ノズルの閉塞や吐出の不安定化を招くため困難であった。

このように、従来のインクジェット法により液晶表示装置の非表示部にスペーサを配置することはインクジェット装置から吐出される液滴の大きさから考えて極めて困難であった

[0009]

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記現状に鑑み、スペーサを液晶表示装置基板の非表示部分に精度よく配置することができ、スペーサによる光漏れ及び光抜けを防止した高い表示品質を有する液晶表示装置の製造方法を提供することを目的とする。

[0010]

【課題を解決するための手段】

本発明は、インクジェット装置のノズルからスペーサ分散液の液滴を吐出して基板上に着弾させることによりスペーサを前記基板上に配置する工程を有する液晶表示装置の製造方法であって、前記スペーサを基板上に配置する工程において、前記ノズルと前記基板との相対速度 V₁ (m/s)、前記スペーサ分散液の液滴先端が前記ノズルより吐出されはじ

40

50

めてから前記スペーサ分散液の液滴後端が前記ノズルより吐出され終わるまでに要する時間 t (s)、前記ノズルと前記基板との距離 L (m)、前記基板の表面と前記スペーサ分散液の液滴の吐出方向とのなす角度 θ (g)、前記スペーサ分散液の液滴先端の速度 V_2 (m/s)、前記スペーサ分散液の液滴後端の速度 V_3 (m/s) を制御することにより、下記式 (1) で求められる着弾間距離 1 を 4 O μ m よりも大きくする液晶表示装置の製造方法である。

[0011]

【数2】

$$1 = V_1 t + \frac{LV_1}{\sin \theta} \cdot \frac{V_2 - V_3}{V_2 V_3} \tag{1}$$

[0012]

以下に本発明を詳述する。

[0013]

本発明の液晶表示装置の製造方法は、インクジェット装置のノズルからスペーサ分散液の 液滴を吐出して基板上に着弾させることによりスペーサを基板上に配置する工程を有する。

上記インクジェット装置としては特に限定されず、例えば、ピエゾ素子の振動によって液体を吐出するピエゾ方式、急激な加熱による液体の膨張を利用して液体を吐出させるサーマル方式等の通常の吐出方式を用いたインクジェット装置等が挙げられる。

[0014]

上記インクジェット装置のノズル口径の好ましい下限は 20μ m、好ましい上限は 100μ mである。 20μ m未満であると、粒子径が $2\sim10\mu$ mのスペーサを吐出した場合に粒子径との差が小さすぎて吐出精度が低下したり著しい場合にはノズルが閉塞し吐出が出来なくなったりすることがある。 100μ mを超えると、吐出される液滴が大きくなり着弾径も大きくなるのでスペーサを配置する精度が粗くなることがある。

上記インクジェット装置のノズルは、通常、インクジェット装置のヘッドの移動方向に対して直交する方向に等間隔に配置する配置方式等によりヘッドに複数個配置されている。

[0015]

上記ノズルから吐出するスペーサ分散液の液滴の径の好ましい下限は 10μ m、上限は 80μ mである。 10μ m未満であると、液滴が軽くなることから気流により乱されて着弾位置がずれてしまうことがあり、 80μ mを超えると、着弾径が大きくなるので液滴を非常に高い精度で着弾させる必要がある。

上記液滴の径を制御する方法としては、例えば、ノズルの口径を最適化する方法、インクジェットへッドを制御する電気信号を最適化する方法等が挙げられる。上記インクジェットへッドを制御する電気信号を最適化する方法は、ピエゾ方式のインクジェット装置を用いるときには得に有効である。

[0016]

本発明の液晶表示装置の製造方法では、上記インクジェット装置のノズルからスペーサ分散液の液滴を吐出して基板上に着弾させることによりスペーサを基板上に配置する。本発明の液晶表示装置の製造方法を用いれば、基板上のスペーサはランダムに配置させることも、特定の位置にパターン化して配置させることもできるが、光抜け等のスペーサに起因する表示画質の低下を抑えるためには、パネルの非表示部分に配置することが好ましい。上記非表示部分としては、画素の周囲に形成されたブラックマトリクスと呼ばれる遮光層とTFT液晶表示装置にあってはTFT素子が位置する部分とがあるが、TFT素子を破壊することがないようにスペーサをブラックマトリクス下に配置することが好ましい。上記ブラックマトリクスの幅は、通常、10~30μmである。

[0017]

スペーサの配置個数は通常1mm平方の領域に50~350個であることが好ましい。この粒子密度を満たす範囲であればブラックマトリクス下のどのような部分にどのようなパ

40

ターンで配置しても構わないが、表示部へのはみ出しを防止するため格子状の遮光領域からなるカラーフィルタに対しては、一方の基板上のその格子状の遮光領域の格子点に対応する箇所を狙って配置することが好ましい。

[0018]

このようなスペーサの配置を可能にするため、本発明の液晶表示装置の製造方法では、ノズルと基板とを相対的に移動させながら液滴の吐出を行い、基板上に液滴先端が着弾した位置と、液滴後端が着弾した位置の間の距離(着弾間距離 1)が 4 0 μ m よりも大きくなるようする。

着弾間距離 I を 4 0 μ m よりも大きくすることにより、従来のスペーサ分散液の吐出方法では、スペーサ分散液が基板上に 1 つの円形状の液滴として着弾していたのに対し、本発明の液晶表示装置の製造方法では、スペーサ分散液は楕円形状の液滴や数個に小さく分裂した円形状の液滴として基板上に着弾する。

なお、吐出された液滴が、数滴分かれて着弾した場合、最初に着弾した液滴と最も遠く離れて着弾した液滴との液滴間距離が着弾間距離 I となる。

[0019]

従来のスペーサ分散液の吐出方法によりスペーサ分散液の液滴を基板上に着弾させたときの着弾状態の模式図を図2に示し、本発明の液晶表示装置の製造方法におけるスペーサ分散液の吐出方法によりスペーサ分散液の液滴を基板上に着弾させたときの着弾状態の一例を示す模式図を図3に示した。

図 2 に示した従来のスペーサ分散液の吐出方法によりスペーサ分散液の液滴を基板上に着弾させたときの着弾径 (D1) に比較すると、図 3 に示した本発明の液晶表示装置の製造方法におけるスペーサ分散液の吐出方法によりスペーサ分散液の液滴を基板上に着弾させたときの楕円形状の液滴の短径 (D2) や小さく分かれた液滴の中での最大の着弾径 (D3) は小さくなり、パネルの非表示部分に収まり易くなる。

[0020]

上記着弾状態は、ヘッドに設けられたノズルから液滴が飛び出してからの飛行状態及び基板とノズルの相対速度 V₁により決まる。即ち、インクジェット方式により吐出されるスペーサ分散液はノズルから棒状の液滴となって吐出されるが、スペーサ分散液の液滴は、図 4 に示したように空中で分裂することなくそのまま基板上に着弾するか、又は、図 5 に示したように空中で 2 滴以上の液滴に分裂して基板上に着弾する。この際、ノズルと基板との相対速度 V₁が非常に小さいときには、いずれの飛行状態であっても、基板上の同一箇所近傍に着弾するので、ほぼ円形状になる。ノズルと基板との相対速度 V₁が小さいときには、いずれの飛行状態であっても楕円形状になる。ノズルと基板との相対速度 V₁が大きいときには、空中で分離しない場合は、楕円形状になり、空中で分離する場合は、小さく分裂した数滴の円形状又は楕円形状になる。

[0021]

着弾間距離 \mathbf{l} は、詳細は省略するが、上記式(\mathbf{l})により算出することができ、従って、ノズルと基板との相対速度 \mathbf{V}_1 (\mathbf{m}/\mathbf{s})、スペーサ分散液の液滴先端がノズルより吐出されはじめてからスペーサ分散液の液滴後端がノズルより吐出され終わるまでに要する時間 \mathbf{t} (\mathbf{s})、ノズルと基板との距離 \mathbf{L} (\mathbf{m})、基板の表面とスペーサ分散液の液滴の吐出方向とのなす角度 $\mathbf{\theta}$ (度)、スペーサ分散液の液滴先端の速度 \mathbf{V}_2 (\mathbf{m}/\mathbf{s})、スペーサ分散液の液滴後端の速度 \mathbf{V}_3 (\mathbf{m}/\mathbf{s})を制御することにより、着弾間距離 \mathbf{l} を \mathbf{l} 0 \mathbf{l} \mathbf{m} よりも大きくすることができる。

[0022]

次に上記式(1)の各パラメータについて説明する。

まず、ヘッドの液滴吐出口(ノズル先端)と基板との距離を L とし、基板面と液滴の吐出方向とのなす角度が θ となるようにヘッド(ノズル)を傾ける等してヘッドを設置する。そのノズルより、スペーサ分散液を、ヘッドと基板との相対速度が V 1 となるよう動いている基板に対して、液滴先端の速度が V 2 となるように吐出し、時間 t が経過した後に液滴後端が吐出を終えるようにする。このときの液滴後端の速度を V 3 とする。これを 1 サ

40

50

イクルとして、これを繰り返して基板上にスペーサ分散液の液滴を配置していく。

[0023]

上記式(1)より、着弾間距離 I を大きくするには、ノズルと基板との相対速度 V_1 、吐出時間 t、ノズルと基板との距離 L を大きくしたり、基板の表面とスペーサ分散液の液滴の吐出方向とのなす角度 θ を水平に近づけて s in θ を小さくしたり、スペーサ分散液の液滴先端の速度 V_2 とスペーサ分散液の液滴後端の速度 V_3 とを遅く、かつ、スペーサ分散液の液滴後端の速度 V_3 に対して小さくしたりすればよい。

[0024]

上記ノズルと基板との相対速度 V₁ の上限は駆動装置の加速精度や位置精度等の駆動装置の能力で決まり、現時点では 1 0 0 m/s 程度である。

上記ノズルと基板との相対速度 V₁を大きくすることにより、スペーサ分散液の吐出間隔(1サイクルの時間)が短く、所望の間隔にスペーサを配置できなくなる場合には、複数回に分けてスペーサ分散液を着弾させたり、ノズル数を増やしたりすることにより解決できる。上記複数回に分けてスペーサ分散液を着弾させる方法としては特に限定されず、例えば、移動方向を1回毎に交互に変えて(往復吐出)吐出してもよいし、片方向に移動時のみ吐出(単方向吐出)してもよい。

[0025]

[0026]

上記ノズルと基板との距離 L の好ましい下限は 2 0 0 μm、好ましい上限は 3 mmである。 2 0 0 μm未満であると、予期せぬ振動でノズルと基板とが接触して基板に傷を付けたりノズルが破損したりすることがある。 3 mmを超えると、スペーサ分散液の液滴が小さいために雰囲気中の気流の影響を受けやすくなったり、わずかな液滴の曲がりが拡大されたりして、予想の着弾位置からずれやすくなる等の問題が発生することがある。より好ましい下限は 3 0 0 μm、より好ましい上限は 1 . 5 mmである。

[0027]

上記基板の表面とスペーサ分散液の液滴の吐出方向とのなす角度 θ の好ましい下限は 5 度、好ましい上限は 1 7 5 度である。 5 度未満であったり、 1 7 5 度を超えたりすると、着弾するまでに液滴が空中に滞在する時間が延び、ノズルと基板との距離 L が大きくなったときと同様に、スペーサ分散液の液滴が小さいために雰囲気中の気流の影響を受けやすくなったり、わずかなメイン液滴の曲がりが拡大されたりして、予想の着弾位置からずれやすくなる等の問題が発生することがある。

[0028]

上記スペーサ分散液の液滴先端の速度 V_2 は、ピエゾ式のインクジェット装置ではピエゾ素子に印加する電圧を増減させることにより一般に $3\sim 2$ 0 m/s の範囲で制御できる。上記スペーサ分散液の液滴先端の速度 V_2 の好ましい下限は 5 m/s、好ましい上限は 1 2 m/s である。

上記スペーサ分散液の液滴後端の速度 V_3 は、スペーサ分散液の液滴先端の速度 V_2 よりも小さく、一般には $1\sim 1$ 0 m/s である。上記スペーサ分散液の液滴後端の速度 V_3 は、スペーサ分散液の液滴の分離状態、即ち、スペーサ分散液の表面張力や粘度により決まる。

[0029]

液滴は上述した通り棒状に吐出され、基板に着弾するまでに分裂しない場合と分裂する場合とがある。分裂しない場合であって、着弾するまでに図4に示したように空中で球状の液滴になる場合は、着弾時の液滴先端速度と後端速度はほぼ同じとなる。棒状の液滴が球状になっていくので着弾時の液滴速度は吐出時の液滴先端速度や後端速度と厳密には異なるが、その差は液滴速度に対して小さいので、ここでは同じとする。

一方、数個の液滴に分裂する場合には、吐出時の液滴先端速度が着弾時の先頭液滴 (以下、メイン液滴ともいう)の速度となり、吐出時の液滴後端速度が着弾時の最後尾の液滴 (以下、サテライト液滴ともいう)の速度となると考えられる。

なお、通常は、液滴先端速度が3m/s以下の場合には液滴は分裂しないことが多く、液滴先端速度が3~20m/sの場合には液滴は分裂することが多い。

[0030]

上述の方法により基板上に着弾したスペーサ分散液を乾燥することにより、スペーサが基板上に配置される。

上記乾燥する方法としては特に限定されず、例えば、基板を加熱する方法、熱風を吹き付けたりする方法等が挙げられるが、スペーサを乾燥過程で着弾液滴の中央付近に寄せ集めるために、媒体の沸点、乾燥温度、乾燥時間、媒体の表面張力、媒体の配向膜に対する接触角、スペーサの濃度等を適当な条件に設定することが好ましい。

[0031]

スペーサを乾燥過程で着弾液滴の中央付近に寄せ集めるためには、スペーサが基板上を移動する間に液体がなくなってしまわないようにある程度の時間幅をもって乾燥することが好ましい。ただし、媒体が高温で長時間配向膜と接触すると、配向膜を汚染して液晶表示装置としての表示画質を損なうことがある。また、基板温度が比較的低い条件であっても乾燥時間が著しく長くなると液晶表示装置の生産効率が低下する。更に、媒体として室温で揮発しやすいものを使用すると、インクジェット装置のノズル付近のスペーサ分散液が乾燥しやすくインクジェット吐出性を損なうので好ましくない。また分散液の製造時やタンクで乾燥によって凝集粒子が生成する可能性がある。

[0032]

これらの条件を考慮すると、本発明の液晶表示装置の製造方法においてはスペーサ分散液が基板上に着弾したときの基板表面温度が、スペーサ分散液に含まれる最も低沸点の液体の沸点より20℃以上低い温度であることが好ましい。スペーサ分散液に含まれる最も低沸点の液体の沸点より20℃低い温度を超えると、この液体が急激に揮散してスペーサが移動できなくなるばかりでなく、著しい場合には液体の急激な沸騰で液滴ごと基板上を動き回り、スペーサの配置精度が著しく低下することがある。

[0033]

また、スペーサ分散液が基板上に着弾した後基板温度を徐々に上昇させながら媒体を乾燥させる乾燥方法を採る場合には、スペーサ分散液が基板上に着弾したときの基板表面温度がスペーサ分散液に含まれる最も低沸点の液体の沸点より20℃以上低い温度であって、かつ、乾燥完了するまでの間の基板表面温度が90℃を超えないことが好ましく、更に70℃を超えないことが好ましい。液滴が着弾したときの基板温度が、スペーサ分散液に含まれる最も低沸点の液体の沸点より20℃低い温度を超えると、この液体が急激に揮散してスペーサが移動できなくなるばかりでなく、著しい場合には液体の急激な沸騰で液滴にと基板上を動き回り、スペーサの配置精度が著しく低下することがある。また、乾燥完了するまでの間の基板温度が90℃を超えると、配向膜を汚染して液晶表示装置の表示画質を損なうことがある。

なお、上記乾燥完了とは、基板上の液滴が消失した時点をいう。

[0034]

本発明の液晶表示装置の製造方法では、上記工程にてスペーサを配置した基板を対向する 基板と周辺シール材を用いて加熱圧着し、更に2つの基板間の空隙に液晶を充填する。

[0035]

本発明の液晶表示装置の製造方法に供するスペーサとしては特に限定されず、例えば、無機系のシリカ微粒子、有機高分子系の微粒子等が挙げられる。なかでも、有機高分子系の微粒子は液晶表示装置の基板上に形成された配向膜を傷つけない適度の硬度を有し、熱膨張や熱収縮による厚みの変化に追随しやすく、更に、液晶表示装置内部でのスペーサの移動が比較的少ないことから好適である。

[0036]

50

10

20

30

40

30

40

50

上記有機高分子系の微粒子としては特に限定されず、通常、強度等の理由により単官能単量体と多官能単量体との混合物を重合してなるもの等が挙げられる。上記混合物における 多官能単量体の配合量は30重量%以下が好ましい。

上記単官能単量体としては特に限定されず、例えば、スチレン、 $\alpha-$ メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン誘導体;塩化ビニル;酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類;アクリロニトリル等の不飽和ニトリル類;(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ステアリル、エチレングリコール(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル誘導体等が挙げられる。これら単官能単量体は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0037]

上記多官能単量体としては特に限定されず、例えば、ジビニルベンゼン、1.6-ヘキサ ンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート 、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールプロパンテトラ (メタ) アクリレート、ジアリルフタレート及びその異性体、トリアリルイソシアヌレー ト及びその誘導体、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート及びその誘導体、 ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、エチレングリコー ルジ(メタ)アクリレート等のポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピ レングリコールジ(メタ)アクリレート等のポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリ レート、ポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコー ルジ (メタ) アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、2, 2-ビス[4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル]プロパンジ(メタ)アクリレート 等の2,2-ビス[4-(メタクリロキシポリエトキシ)フェニル]プロパンジ(メタ) アクリレート、2,2-水添ビス[4-(アクリロキシポリエトキシ)フェニル]プロパ ンジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス[4-(アクリロキシエトキシポリプロポキシ)フェニル〕プロパンジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これら多官能単量体は単 独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0038]

上記単官能単量体と多官能単量体との混合物を重合して微粒子を製造する方法としては特に限定されず、例えば、懸濁重合、シード重合、分散重合等が挙げられる。

上記懸濁重合とは、単量体及び重合開始剤よりなる単量体組成物を、目的とする粒子径となるよう貧溶媒中に分散し重合する方法である。懸濁重合に使用する分散媒は、通常、水に分散安定剤を加えたものが使用される。分散安定剤としては媒体中に可溶の高分子、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド等が挙げられる。またノニオン性又はイオン性の界面活性剤も適宜使用される。

上記懸濁重合における重合条件は上記重合開始剤や単量体の種類により異なるが、通常、 重合温度は50~80℃、重合時間は3~24時間が好適である。

上記懸濁重合は、得られる粒子の粒子径分布が比較的広く、多分散の粒子が得られるため、複数の粒子径の微粒子を製造する目的に適する。

[0039]

上記シード重合とは、ソープフリー重合や乳化重合にて合成した単分散の種粒子に、更に重合性単量体を吸収させることにより、目的とする粒子径にまで膨らませる重合方法である。上記種粒子に用いられる有機単量体としては特に限定されないが、種粒子の組成はシード重合時の相分離を抑えるために、シード重合時の単量体成分と近い物を使うことが好ましく、粒子系分布の単分散性の点等からスチレン及びその誘導体等が好ましい。上記種粒子の粒子径分布は、シード重合後の粒子径分布にも反映されるのでできるだけ単分散で

20

30

40

50

あることが好ましく、C V値として 5 %以下であることが好ましい。シード重合時には種粒子との相分離が起きやすいため、シード重合時に吸収させる単量体は、できるだけ種粒子組成と近い組成が好ましい。例えば、種粒子がスチレン系であれば芳香族系ジビニル単量体、アクリル系であればアクリル系マルチビニル単量体を吸収させるのが好ましい。上記シード重合では、種粒子 1 重量部に対して単量体を 2 0~1 0 0 重量部加えることが好ましい。 2 0 重量部未満であると、得られる架橋粒子の破壊強度が不充分となることがあり、100重量部を超えると、シード重合時に粒子合一等がおこり粒子径分布が広がることがある。

[0040]

上記シード重合においては、必要に応じて分散安定剤を用いることもできる。上記分散安定剤としては媒体に可溶な高分子が好ましく、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド等が挙げられる。また、ノニオン性又はイオン性の界面活性剤も適宜使用される。

上記シード重合は、分級することなく単分散粒子が得られるので、特定の粒子径の微粒子を大量に製造する目的に適する。

[0041]

上記分散重合とは、単量体は溶解するが生成したポリマーは溶解しない貧溶媒系で重合を行い、この系に高分子系分散安定剤を添加することにより生成ポリマーを粒子形状で析出させる方法である。一般に架橋成分を分散重合により重合すると、粒子の凝集が起きやすく安定に単分散架橋粒子を得ることが難しいが、条件を選定することにより、架橋成分を含んだ単量体を重合することが可能となる。ただし重合時の凝集や強度の観点から、架橋性単量体を全単量体中の50重量%以上とすることが好ましい。架橋性単量体の量が全単量体中の50重量%より少ない場合、重合時に形成される微粒子表面が溶媒中で柔らかいために、微粒子同士の衝突により合着が引き起こされ微粒子径分布が広くなったり、更には凝集体となったりすることがあり、また、たとえ単分散性を保っても架橋密度が少ないとスペーサとしての充分な破壊強度が得られないことがある。

上記分散重合は、分級することなく単分散粒子が得られるので、特定の粒子径の微粒子を 大量に製造する目的に適する。

[0042]

上記重合の際には重合開始剤が用いられる。重合開始剤としては、例えば過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、オルソクロロ過酸化ベンゾイル、オルソメトキシ過酸化ベンゾイル、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジーt-ブチルパーオキサイド等の有機過酸化物、アゾビスイソプチロニトリル、アゾビスシクロヘキサカルボニトリル、アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系化合物が挙げられる。なお重合開始剤の使用量は通常、重合性単量体100重量部に対して、0.1~10重量部が好ましい。

[0043]

上記重合の際に用いる媒体としては、使用する重合性単量体によって適宜決定されるべきであるが、アルコール類、セロソルブ類、ケトン類又は炭化水素が好適であり、例えば、アセトニトリル、N, Nージメチルホルムアミド、シメチルスルホキシド、酢酸エチル;メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類;メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ類;アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、2ープタノン等のケトン類等が挙げられる。これらの媒体を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0044]

上記スペーサは、液晶表示装置のギャップ材として用いられることから一定の強度が必要とされ、直径が10%変位した時の圧縮弾性率(以下、10% K 値ともいう)の好ましい下限は2000M P a である。2000M P a 未満であると、液晶表示装置を組立てる際のプレス圧によりスペーサが変形して適切なギャップ

40

50

をとれなくなることがあり、15000MPaを超えると、基板上の配向膜を傷つけて表示異常が発生することがある。

なお、上記10% K値は、特表平6-503180号公報に準拠して微小圧縮試験器(島津製作所 P C T - 200等)を用い、ダイヤモンド製の直径50μmの円柱の平滑端面で、微粒子を10%歪ませるための加重から求めることができる。

[0045]

上記スペーサは、液晶表示装置のコントラストを向上させるために着色して用いてもよい。着色されたスペーサとしては、例えば、カーボンブラック、分散染料、酸性染料、塩基性染料、金属酸化物等により処理されたものや、表面に有機物の膜が形成され高温で分解又は炭化されて着色されたもの等が挙げられる。

なお、スペーサを形成する材質自体が色を有している場合には着色せずにそのまま用いて もよい。

[0046]

上記スペーサは、表面に接着層を設けたり、周辺の液晶の配向を乱さないための表面修飾 を行ったりしてもよい。

上記表面修飾を施す方法としては、例えば、特開平1-247154号公報に開示されているようにスペーサ表面に樹脂を析出させて修飾する方法、特開平9-113915号公報に開示されているようにスペーサ表面の官能基と反応する化合物を作用させて修飾する方法、特開平11-223821号公報に開示されているようにスペーサ表面でグラフト重合を行って表面修飾を行う方法等が挙げられる。スペーサ表面に化学的に結合したで表面修飾を行う方法等が挙げられる。スペーサ表面に化学的に結合したで表面を形成する方法は、液晶表示装置のセル中での表面層の剥離や液晶への溶出を防止であることから好適である。なかでも、特開平9-113915号公報に開示されている、表面に還元性基を有するスペーサに酸化剤を反応させラジカルを発生させることで表面に還元性基を有するスペーサに酸化剤を反応させラジカルを発生させることで表面にプラフト重合を行う方法が、表面層の密度を高く充分な厚みで形成できるために好ましい。

[0047]

上記スペーサ分散液は、上記スペーサを媒体中に分散させたものである。

上記スペーサ分散液の媒体としては、室温で液体の各種化合物が使用できる。なかでも、水溶性又は親水性の液体が好ましい。なお、一部のインクジェット装置のヘッドは水系用途にできているため、それらのヘッドを使用する際は、疎水性の強い溶剤は、ヘッドを構成する部材を液体が侵したり、部材を接着する接着剤の一部を溶かしたりするので好ましくない。

また、通常、液晶表示装置に用いる基板の表面には液晶分子の配向を規制するための配向膜と呼ばれるポリアミド樹脂等からなる樹脂薄膜が形成されていることから、上記媒体としては、この配向膜中に浸透したり溶解したりする配向膜汚染性があるものであってはならない。

[0048]

上記水溶性又は親水性の液体としては、例えば、純水の他、エタノール、n-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール等のモノアルコール類等が挙げられる。

また、エチレングリコール、ジエチレングリコールリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等のエチレングリコールの多量体;これらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノイソプロピルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル等の低級モノアルキルエーテル類;ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジプロピルエーテル、等の低級ジアルキルエーテル類;モノアセテート、ジアセテート等のアルキルエステル類等が挙げられる。

また、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール等のプロピレングリコールの多量体;もしくはそこれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノイソプロピルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル等の低級モノアルキルエーテル類;ジメチルエーテル、

20

30

40

50

ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジプロピルエーテル、等の低級ジアルキルエーテル類;モノアセテート、ジアセテート等のアルキルエステル類等が挙げられる。また、1, 3 - プロパンジオール、1, 2 - プタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、3 - メチルー1, 5 - ペンタンジオール、2 - ベンタンジオール、2 - 2 - ベンタンジオール、2 - 2 -

[0049]

本発明の液晶表示装置の製造方法に供するスペーサ分散液の媒体は、沸点が100℃未満の液体を含むことが好ましい。より好ましくは沸点が70℃以上100℃未満の有機溶剤である。

このような有機溶剤としては、例えば、エタノール、n ープロパノール、2 ープロパノール等の低級モノアルコール類;アセトン等が挙げられる。このような有機溶媒を用いると、スペーサ分散液を基板上に吐出してから乾燥させる際に比較的低い温度で揮発させることができる。

本発明の液晶表示装置の製造方法では、配向膜に高温の媒体が接触すると配向膜を汚染して液晶表示装置の表示画質を損なうため乾燥温度をあまり高くできない。そこで、このように比較的低沸点の液体を使用することが好ましい。

上記沸点が100℃未満の液体の含有量の好ましい下限は10重量%、好ましい上限は80重量%である。10重量%未満であると、比較的低い乾燥温度における乾燥速度が遅く、生産効率が低下することがあり、80重量%を超えると、インクジェット装置のノズル付近のスペーサ分散液が乾燥しやすくインクジェット吐出性を損なったり、スペーサ分散液の製造時やタンクで乾燥しやすくその結果凝集粒子の発生する可能性が高くなることがある。

なお、本発明において沸点とは1気圧の条件下での沸点をいう。

[0050]

また、上記沸点が100℃未満の液体は、20℃における表面張力が25mN/m以下であることが好ましい。一般のインクジェット装置は吐出する液体の表面張力が30~50mN/mであると良好な吐出精度を示す。一方、基板上に吐出された分散液滴の表面張力は高い方がスペーサを乾燥過程で移動させるのに適している。上記沸点が100℃未満の液体の表面張力が25mN/m以下であると、吐出時はスペーサ分散液の表面張力を比較的低くしてあるので良好な吐出精度を得られ、基板上に着弾後はスペーサ分散液中の他の成分より先に揮散し分散液の表面張力が高くなり、着弾地点中心に向かってのスペーサの移動が起こりやすくなる。

[0051]

本発明の液晶表示装置の製造方法に供するスペーサ分散液の媒体は、沸点が150℃以上の液体を含むことが好ましい。より好ましくは150℃以上200℃以下の有機溶剤である。

このような有機溶剤としては、例えば、エチレングリコール、エチレングリコールモノメ

チルエーテル、エチレングリコール、ジメチルエーテル等の低級アルコールエーテル類が 挙げられる。このような液体を含有することにより、スペーサ分散液がインクジェット装 置のノズル付近で過剰に乾燥し吐出精度が低下したり、スペーサ分散液の製造時やタンク で乾燥して凝集粒子が発生したりするのを抑制することができる。

上記沸点が150℃以上の液体の含有量の好ましい下限は10重量%、好ましい上限は80重量%である。10重量%未満であると、スペーサ分散液の乾燥による吐出精度の低下や凝集粒子の発生が起こりやすくなり、80重量%を超えると、乾燥時間が著しくかかり効率が低下するばかりでなく、配向膜の汚染による液晶表示装置の表示画質の低下が起こりやすくなる。

[0052]

また、上記沸点が150℃以上の液体は、20℃における表面張力が30mN/m以上であることが好ましい。これにより、スペーサ分散液の液滴が基板上に着弾後、より低沸点の液体が揮散したあとにスペーサ分散液の表面張力を高く保ちスペーサの移動が起こりやすくなる。

[0053]

上記スペーサ分散液の粘度の好ましい下限は O. 5 m P a・s、好ましい上限は 1 5 m P a・sである。 O. 5 m P a・s 未満であると、吐出量をコントロールする事が困難となり安定的に吐出できなくなることがあり、 1 5 m P a・sを超えると、インクジェット装置で吐出できないことがある。より好ましい下限は 5 m P a・s、より好ましい上限は 1 0 m P a・s である。なお、好ましい粘度範囲になるよう、 −5 ~50℃の間で、インクジェット装置のヘッド温度を制御する等してスペーサ分散液の吐出時の液温を調整してもよい。

[0054]

上記スペーサ分散液におけるスペーサ濃度の好ましい下限は 0. 05 重量%、好ましい上限は 5 重量%である。 0. 05 重量%未満であると、吐出された液滴中にスペーサが含まれない確率が高くなり、 5 重量%を超えると、インクジェット装置のノズルが閉塞しやすくなったり、着弾した液滴中に含まれるスペーサの数が多くなりすぎて乾燥過程でスペーサの移動が起こりにくくなることがある。より好ましい下限は 0. 1 重量%、より好ましい上限は 2 重量%である。

[0055]

上記スペーサ分散液においては、スペーサは単粒子状に分散されていることが好ましい。 スペーサ分散液中に凝集物が存在すると吐出精度が低下するばかりでなく、著しい場合は インクジェット装置のノズルに閉塞を起こしたりすることがある。

[0056]

上記スペーサ分散液には、更に、接着性を付与するための接着成分、スペーサの分散を改良したり表面張力や粘度等の物理特性を制御して吐出精度を改良したりスペーサの移動性を改良したりする目的で各種の界面活性剤、粘性調整剤等を添加してもよい。

[0057]

本発明の液晶表示装置の製造方法に供する基板としては特に限定されず、例えば、ガラス、樹脂板等の一般に液晶表示装置のパネル基板として使用されるもの等が挙げられる。

[0058]

本発明の液晶表示装置の製造方法では、インクジェット装置のノズルから吐出されたスペーサ分散液を、基板面に対して着弾間距離 L が 4 0 μ m L 的大きくなるよう、ヘッドと基板との相対速度 V_1 、基板面と液滴の吐出方向とのなす角度 θ 、液滴先端がヘッド吐出口より吐出されだしてから後端が吐出され終わるまでに要する時間 t 、ヘッドの液滴吐出口と基板との距離 L 、液滴先端の速度 V_2 、液滴後端の速度 V_3 を制御することから、着弾時の液滴形状が楕円形となったり、液滴が分裂したりするため、結果として着弾した液滴の幅が狭まりパネルの非表示部分に収まり易くなる。

これにより、本発明の液晶表示装置の製造方法では、狭い幅の非表示部分に選択的にスペーサを配置することができ、スペーサの周囲から光漏れや光抜けが起こることによる表示

10

20

30

40

50

画質低下がない優れた液晶表示装置を効率よく製造することができる。

[0059]

【実施例】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定 されるものではない。

[0060]

(実施例1)

(スペーサ用微粒子の作製)

セパラブルフラスコにて、ジビニルベンゼン15重量部、イソオクチルアクリレート5重量部及び重合開始剤として過酸化ベンゾイル1.3重量部を均一に混合し、次にポリビニルアルコール(G L - 0 3、クラレ社製)の3%水溶液20重量部、ドデシル硫酸ナトリウム0.5重量部を投入しよく攪拌した後、イオン交換水140重量部を添加した。この溶液を攪拌しながら窒素気流下80℃で15時間反応を行った。得られた微粒子を熱水及びアセトンにて洗浄後、分級操作を行い、アセトンを揮散させて微粒子を得た。得られた微粒子の平均粒子径は5.0μm、C V 値は3.0%であった。

[0061]

(スペーサの表面処理)

得られた微粒子5重量部をジメチルスルホキシド(DMSO)20重量部、ヒドロキシメタクリレート20重量部中に投入し、ソニケータによって分散さぜた後均一に撹拌を行った。反応系に窒素ガスを導入し30℃にて2時間撹拌を続けた。これに1Nの硝酸水溶液で調製した0.1mol/Lの硝酸第2セリウムアンモニウム溶液10重量部を添加し5時間反応を続けた。重合反応終了後反応液を取り出し3μmのメンプランフィルターにて粒子と反応液とを濾別した。この粒子をエタノール及びアセトンにて充分洗浄し、真空乾燥器にて減圧乾燥を行いスペーサを得た。

[0062]

(スペーサ分散液の調製)

得られたスペーサを所定のスペーサ濃度になるように必要量をとり、表1に記載した組成の分散媒にゆっくり添加し、ソニケータを使用しながら充分撹拌することによって分散させ、スペーサ分散液を調製した。

得られたスペーサ分散液は10μmの目開きのステンレスメッシュで濾過して凝集物を除 30 去してインクジェット装置での評価に供した。

[0063]

【表 1 】

	分散液A	分散液B
イソプロピルアルコール		
(対分散媒重量%)	50	_
エチレングリコール		
(対分散媒重量%)	30	70
水		
(対分散媒重量%)	20	30
スペーサ		
(対分散媒重量%)	0.50	0.50

40

50

10

20

[0064]

(インクジェット法によるスペーサの配置)

ピエゾ方式の口径 4 0 μmのヘッドを搭載したインクジェット装置にて 8 0 ℃に加熱した基板上への吐出を行った。なお、基板の加熱は、ステージに取り付けたヒーターによってステージを加熱することにより行った。

スペーサ分散液吐出における各パラメータの値を表2に示した。

なお、基板としては、表面にITO透明電極を備えたカラーフィルタ基板上にスピンコー

20

ト法によってポリイミドを含有する溶液(日産化学社製、サンエバー150)を均一に塗布し、150 $^\circ$ Cで乾燥した後に230 $^\circ$ Cで1時間焼成して硬化させて配向膜を形成したものを用いた。このカラーフィルタ基板はカラーフィルタの画素(縦150 $^\circ$ mとッチ)間に幅が25 $^\circ$ mのブラックマトリクスが形成されているもので、インクジェット装置によってこのブラックマトリクスの縦のライン1列おきに110 $^\circ$ m間隔で配置するものとした。即ち、縦110 $^\circ$ m×横150 $^\circ$ mmとッチで配置した。この様にして配置したスペーサの散布密度は200個 $^\circ$ mmとなった。

[0065]

基板に吐出されたスペーサ分散液が、目視で完全に乾燥したのを確認した後、更に乾燥させるためとスペーサを基板に固着させるために、基板を150℃度に加熱されたホットプレート上に移して加熱し、30分放置した。

[0066]

得られたスペーサを配置した基板と対向基板とを周辺シール材を用いて貼り合わせ、シール材を150℃1時間加熱することで硬化させてセルギャップが5μmの空セルを作製し、これに真空法で液晶を充填し、封口剤で注入口封止して液晶表示装置を作製した。

[0067]

得られた液晶表示装置について、下記の基準により表示画質を評価した。

○:表示領域中にスペーサがほとんど認められず、スペーサに起因する光抜けがなく良好な画像であった。

△:表示領域中に若干のスペーサが認められ、スペーサに起因する光抜けがあった。

×:表示領域中にスペーサが多数認められ、スペーサに起因する光抜けがあった。

結果を表2に示した。

[0068]

(実施例2~8)

分散液とインクジェット吐出制御パラメータを表 2 に示したようにした以外は実施例 1 と同様にして液晶表示装置を作製し、表示画質を評価した。

結果を表2に示した。

[0069]

(比較例1~3)

分散液とインクジェット吐出制御パラメータを表 2 に示したようにした以外は実施例 1 と 30 同様にして液晶表示装置を作製し、表示画質を評価した。

結果を表2に示した。

[0070]

(実施例9、10)

スペーサ分散液の液滴の着弾位置をブラックマトリックスの交点上になるよう位置調整を した以外は、実施例 4、8と同様にして液晶表示装置を作製し、表示画質を評価したとこ ろ、表示画質は〇で実施例 4、8より更に優れていた。

[0071]

【表2】

		Ĺ	インクジ	インクジェット吐出制御パラメータ	出制御八	パラメータ		3	着彈晶	着彈間距離	1	
	分散液	V_1	θ	1	7	V_2	V3	(新) (金) (金)	計算値	実測値	· 新年徐 (" m)	表示画質
		mm/s	度	sπ	шπ	s/m	m/s	Ì	uuπ	ωπ	ì	
実施例1	A	200	06	10	1000	7.2	3.1	3	97	011	25	0
実施例2	A	200	30	10	1000	7.4	3.2	3	73	75	35	0
実施例3	A	400	06	12	1500	12.0	4.2	4	86	88	30	0
実施例4	А	200	06	L	1000	4.9	3.0		89	09	40	⊲
実施例5	В	200	06	10	1000	8.2	3.3	3	96	06	35	0
実施例6	В	200	30	10	1000	8.7	3.4	3	74	72	30	0
実施例7	В	400	06	12	1500	15.0	6.4	4	28	82	25	0
実施例8	В	500	06	7	1000	5.5	3.1	1	14	09	40	0
比較例1	A	100	90	10	1000	7.2	3.3	3	11	測定不可	110	×
比較例2	A	200	90	5	1000	3.1	3.0	1	8	測定不可	120	×
比較例3	В	100	90	10	1000	8.0	4.1	3	13	測定不可	95	×

20

30

40

[0072]

【発明の効果】

本発明によれば、スペーサを液晶表示装置基板の非表示部分に精度よく配置することができ、スペーサによる光漏れ及び光抜けを防止した高い表示品質を有する液晶表示装置の製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の液晶表示装置の構成を示す模式図である。

【図2】従来のスペーサ分散液の吐出方法によりスペーサ分散液の液滴を基板上に着弾させたときの着弾状態を示す模式図である。

【図3】本発明に係るスペーサ分散液の吐出方法によりスペーサ分散液の液滴を基板上に

50

着弾させたときの着弾状態を示す模式図である。

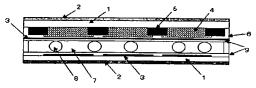
【図4】ノズルから吐出された液滴が分裂せずに基板上に着弾する様子を示す模式図である。

【図5】ノズルから吐出された液滴が空中で分裂して基板上に着弾する様子を示す模式図である。

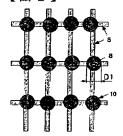
【符号の説明】

- 1 透明基板
- 2 偏光板
- 3 透明電極
- 4 カラーフィルタ
- 5 ブラックマトリクス
- 6 オーバーコート
- 7 液晶
- 8 スペーサ
- 9 配向膜
- 10 着弾した液滴

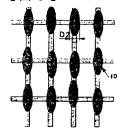


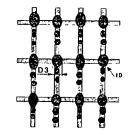


[図2]

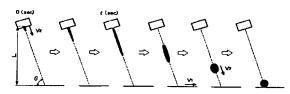


[図3]

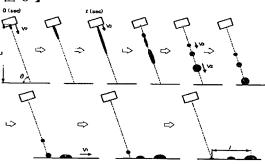




【図4】



【図5】



10

フロントページの続き

(72)発明者 大口 善之

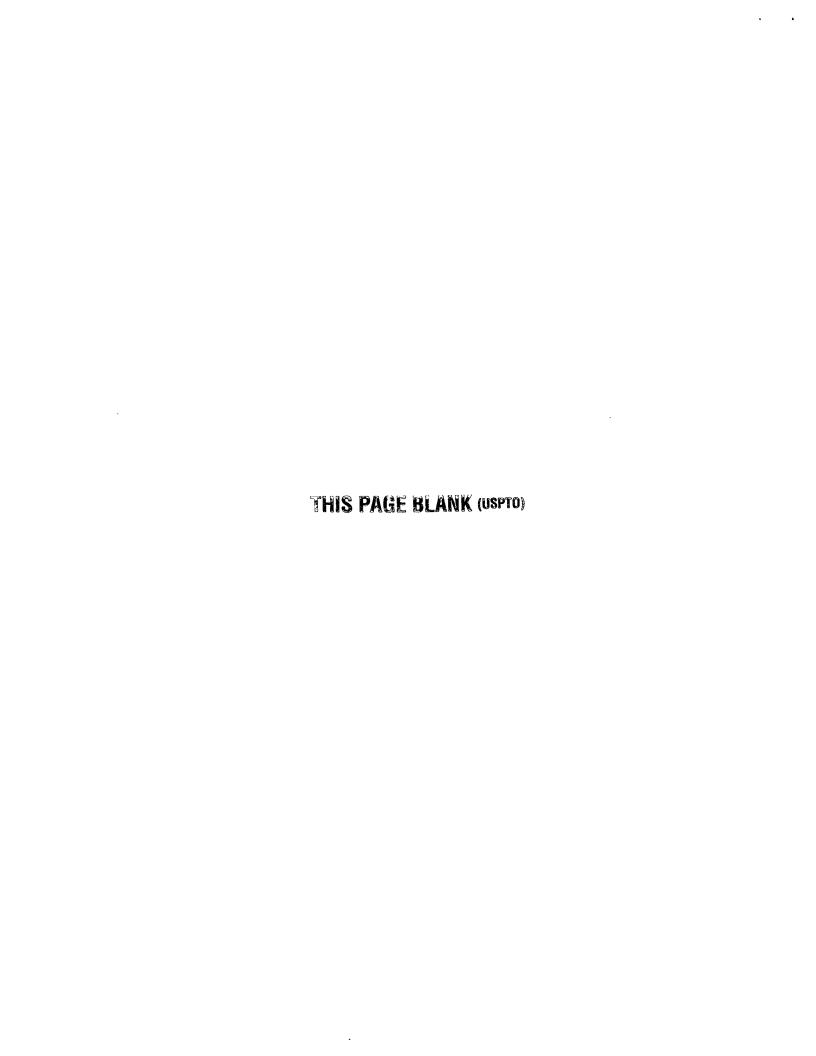
滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水化学工業株式会社内

Fターム(参考) 2H088 FA02 FA29 HA01 HA12 HA14 MA01 MA17 MA18

2HO89 LA07 LA16 MAO1X MAO3X NAO6 NAO7 NA12 NA58 PAO1 PAO5

QA14 QA15 QA16 SA18 TA01 TA12 TA13

4D075 AC01 AC91 AC93 AC94 DC21 EA12 EC07 EC24 EC30



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】平成18年3月9日(2006.3.9)

【公開番号】特開2004-37855(P2004-37855A)

【公開日】平成16年2月5日(2004.2.5)

【年通号数】公開·登録公報2004-005

【出願番号】特願2002-194956(P2002-194956)

【国際特許分類】

GO2F	1/1339	(2006.01)
B O 5 D	3/00	(2006.01)
B O 5 D	7/00	(2006.01)
G O 2 F	1/13	(2006.01)
[F I]		
G O 2 F	1/1339	5 0 0
B O 5 D	3/00	D
B O 5 D	7/00	Н

【手続補正書】

【提出日】平成18年1月17日(2006.1.17)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

G O 2 F 1/13 1 O 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 インクジェット装置のノズルからスペーサ分散液の液滴を吐出して基板上に着弾させることによりスペーサを前記基板上に配置する工程を有する液晶表示装置の製造方法であって、

前記スペーサを基板上に配置する工程において、前記ノズルと前記基板との相対速度 V_1 (m/s)、前記スペーサ分散液の液滴先端が前記ノズルより吐出されはじめてから前記スペーサ分散液の液滴後端が前記ノズルより吐出され終わるまでに要する時間 t (s)、前記ノズルと前記基板との距離 L (m)、前記基板の表面と前記スペーサ分散液の液滴の吐出方向とのなす角度 θ (g)、前記スペーサ分散液の液滴先端の速度 V_2 (m/s)、前記スペーサ分散液の液滴後端の速度 V_3 (m/s) を制御することにより、下記式(1)で求められる着弾間距離 1 を 4 0 μ m s 0 0 0 0 0

ことを特徴とする液晶表示装置の製造方法。

【数 1 】

$$1 = V_1 t + \frac{LV_1}{\sin \theta} \cdot \frac{V_2 - V_3}{V_2 V_3} \tag{1}$$

【請求項2】 更に、スペーサを配置した基板とスペーサを配置していない基板とを対向させる工程を有する請求項1記載の液晶表示装置の製造方法であって、どちらか一方の基板は、一定のパターンに従って配列された画素領域と、前記画素領域を画する格子状の遮光領域からなるカラーフィルタが形成されており、スペーサは、前記格子状の遮光領域の格子点に対応する位置に配置されていることを特徴とする液晶表示装置の製造方法。

【請求項<u>3</u>】 <u>請求項1又は2記載の液晶表示装置の製造方法に用いられることを特徴と</u>するスペーサ分<u>散液。</u>

【請求項4】 インクジェット方式にてスペーサを基板上の任意の位置に配置した液晶表

示装置の製造方法に用いられるスペーサ分散液であって、

少なくとも、スペーサと媒体とを含有し、

前記媒体として沸点100℃未満の液体を10~80重量%含有し、前記スペーサ含有量が0.05~5重量%、

<u>- 5 ~ 5 0 ℃の温度範囲における粘度が 0 . 5 ~ 1 5 m P a · s</u>である

<u>ことを特徴とするスペーサ分散液。</u>

【請求項<u>5</u>】 $\frac{1}{1}$ $\frac{1$

<u>少なくとも、スペーサと</u>媒体とを含有し、

前記媒体として沸点150℃以上の液体を10~80重量%含有し、前記スペーサ含有量が0.05~5重量%、

- 5 ~ 5 0 ℃の温度範囲における粘度が 0 . 5 ~ 1 5 m P a · s 、である

<u>ことを特徴とするスペーサ分散液。</u>

【請求項<u>6</u>】 <u>インクジェット方式にてスペーサを基板上の任意の位置に配置した液晶表</u>示装置の製造方法に用いられるスペーサ分散液であって、

少なくとも、スペーサと媒体とを含有し、

前記媒体として沸点100℃未満の液体10~80重量%と沸点150℃以上の液体80 ~10重量%とを含有し、前記スペーサ含有量が0.05~5重量%、

<u>- 5 ~ 5 0 ℃の温度範囲における粘度が 0 . 5 ~ 1 5 m P a · s である</u>

ことを特徴とするスペーサ分散液。

【請求項<u>8</u>】 <u>請求項1若しくは2記載の液晶表示装置の製造方法、又は、請求項3~7</u> のいずれか1項に記載のスペーサ分散液を用いてなることを特徴とする液晶表示装置。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2004-037855

(43)Date of publication of application: 05.02.2004

(51)Int.Cl.

G02F 1/1339 B05D 3/00 B05D 7/00 G02F 1/13

(21)Application number: 2002-194956

(71)Applicant: MICRO JET:KK

SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing:

03.07.2002

(72)Inventor: YAMAGUCHI SHUICHI

UEDA TSUNEHISA

OGUCHI YOSHIYUKI

(54) METHOD OF MANUFACTURING LIQUID CRYSTAL DISPLAY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of manufacturing a liquid crystal display which has high display quality and by which spacers can be accurately disposed on a non-display part.

SOLUTION: The method of manufacturing the liquid crystal display has a step for disposing spacers on a substrate by ejecting the drops of a spacer dispersion liquid from a nozzle of an ink jet device and landing the drops onto the substrate. In the step for disposing the spacers, the landing distance I obtained by equation (1) is made greater than 40 μ m by controlling: the relative speed V1 (m/s) of the nozzle and the substrate; the period t (s) required from the moment when ejection of the front end of the drop of the spacer dispersion liquid from the nozzle begins to the moment when ejection of the rear end of the liquid drop from the nozzle finishes; the distance L (m) between the nozzle and the substrate; the angle θ (degree) formed by the surface of the substrate and the direction of ejection of the drop of the

$$1 = V_1 t + \frac{LV_1}{\sin \theta} \cdot \frac{V_2 - V_3}{V_2 V_3}$$
 (1)

spacer dispersion liquid; the speed V2 (m/s) of the front end of the drop of the spacer dispersion liquid; and the speed V3 (m/s) of the rear end of the drop of the spacer dispersion liquid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

13.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention can arrange a spacer with a sufficient precision into the non-display part of a liquid crystal display substrate, and relates to the manufacture approach of a liquid crystal display of having the high display quality which prevented the optical leakage and the optical omission by the spacer.

[0002]

[Description of the Prior Art]

The liquid crystal display is widely used for current, a personal computer, pocket electronic equipment, etc. As the liquid crystal display was generally shown in <u>drawing 1</u>, a transparent electrode 3, the orientation film 9, a color filter 4, and black matrix 5 grade are formed inside two transparence substrates 1. A polarizing plate 2 is arranged on the outside of two transparence substrates 1, and liquid crystal 7 is enclosed and constituted by the opening of two transparence substrates 1 by which opposite arrangement was carried out through the sealant 10. The spacer 8 is used in order to regulate spacing of two transparence substrates 1 in this liquid crystal display and to maintain the thickness (cel gap) of a proper liquid crystal layer.

In the manufacture approach of the conventional liquid crystal display, on the substrate with which the pixel electrode was formed, since it sprinkled to homogeneity, the spacer was sometimes arranged [random and] in the spacer also on the pixel electrode which is a display as shown in drawing 1. It consists of synthetic resin, glass, etc., and if a spacer is arranged on a pixel electrode, as for a spacer, the part in which the spacer has been arranged by the **** operation will usually cause optical leakage. Moreover, when the orientation of liquid crystal is in disorder on a spacer front face, an optical omission happens, contrast and a color tone fall, and display quality deteriorates. Furthermore, in a TFT-liquid-crystal display, when the spacer had been arranged on the TFT component on a substrate, and a pressure was applied to a substrate, there was also a serious problem of damaging a component.

[0004]

In order to solve the problem accompanying random spraying of such a spacer, arranging a spacer only to the protection–from–light field which is the non–display section of a liquid crystal display is proposed. Thus, after indicating the approach of arranging a spacer only in the location equivalent to opening after uniting the location which arranges with opening the mask which has opening to JP,4–198919,A, and making a photo conductor adsorb a spacer electrostatic as an approach of arranging a spacer only in a specific location at a publication–number No. 258647 [six to] official report for example, the approach of imprinting to a transparence substrate is indicated. However, by these approaches, there was a problem of becoming the cause of damaging the orientation film on a substrate and reducing the image quality of a liquid crystal display on a substrate in order to contact a mask and a photo conductor directly. [0005]

On the other hand, an electrical potential difference is impressed to the pixel electrode on a substrate, and the approach of arranging in a specific location according to electrostatic repulsive force by sprinkling the electrified resin spacer is proposed by JP,10-339878,A. However, by this

approach, since the electrode according to the pattern which is arranged was needed, arranging in the location of arbitration completely is impossible, and there was a case of being inapplicable in manufacture of the liquid crystal display of a specific class.

[0006]

On the other hand, the approach of arranging a spacer by the ink jet method is indicated by JP,57–58124,A. It can be said that this approach is an effective approach at the point which can arrange a spacer by the pattern of arbitration in the location of arbitration, without contacting a mask etc. to a substrate like an above-mentioned approach. [0007]

however, by the conventional ink jet method, the drop which reached the target on the substrate spreads circularly, or Even if the breathed-out drop separates into two or more drops, in order to reach the same part, a drop piles up again and it becomes a big drop. There was a problem that the magnitude (diameter of impact) of the drop which reached the target was uncontrollable to below the protection-from-light area size called the black matrix on the substrate suitable for arranging a spacer. Especially, in the ink jet printer for printing, even when the impact locations of the drop breathed out were few, when it shifted, problems, like the resolution of an image may fall might occur.

To the width of face of a black matrix being usually 10–30 micrometers, generally the diameter of impact of the drop breathed out from ink jet equipment in the ink jet method is about 40–200 micrometers, and needed to make the diameter of impact small. [0008]

Although how to make aperture of the nozzle of ink jet equipment small etc. could be considered as an approach of making the diameter of impact small, for example, as for the aperture of the nozzle of the present ink jet equipment, min was also about 20 micrometers, and since it was generally 2–10 micrometers, it was difficult [the particle diameter of the spacer for liquid crystal displays] to make aperture of the nozzle of ink jet equipment small more than this in order to cause lock out of a nozzle, and destabilization of the regurgitation.

Thus, it considered arranging a spacer in the non-display section of a liquid crystal display by the conventional ink jet method from the magnitude of the drop breathed out from ink jet equipment, and it was very difficult.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

In view of the above-mentioned present condition, this invention can arrange a spacer with a sufficient precision into the non-display part of a liquid crystal display substrate, and aims at offering the manufacture approach of a liquid crystal display of having the high display quality which prevented the optical leakage and the optical omission by the spacer. [0010]

[Means for Solving the Problem]

This invention is the manufacture approach of a liquid crystal display of having the process which arranges a spacer on said substrate by breathing out the drop of spacer dispersion liquid from the nozzle of ink jet equipment, and making it reaching the target on a substrate. In the process which arranges said spacer on a substrate The relative velocity V1 (m/s) of said nozzle and said substrate, Time amount t taken to finish breathing out the drop back end of said spacer dispersion liquid from said nozzle since the drop tip of said spacer dispersion liquid begun to be breathed out from said nozzle (s), Distance [of said nozzle and said substrate] L (m), the include angle theta of the front face of said substrate, and the discharge direction of the drop of said spacer dispersion liquid to make (degree) It is the manufacture approach of the liquid crystal display which makes larger than 40 micrometers distance I between impact found by the following formula (1) by controlling the rate V2 (m/s) at the tip of a drop of said spacer dispersion liquid, and the rate V3 (m/s) of the drop back end of said spacer dispersion liquid.

[Equation 2]

$$1 = V_1 t + \frac{LV_1}{\sin \theta} \cdot \frac{V_2 - V_3}{V_2 V_3}$$
 (1)

[0012]

This invention is explained in full detail below. [0013]

The manufacture approach of the liquid crystal display of this invention has the process which arranges a spacer on a substrate by breathing out the drop of spacer dispersion liquid from the nozzle of ink jet equipment, and making it reach the target on a substrate.

The ink jet equipment using the usual regurgitation methods, such as a piezo method which is not limited especially as the above-mentioned ink jet equipment, for example, carries out the regurgitation of the liquid by vibration of a piezo-electric element, and a thermal method which makes a liquid breathe out using expansion of the liquid by rapid heating, etc. is mentioned. [0014]

The minimum with the desirable nozzle diameter of the above-mentioned ink jet equipment is 20 micrometers, and a desirable upper limit is 100 micrometers. It it is less than 20 micrometers, when particle diameter breathes out the spacer which is 2–10 micrometers, a difference with particle diameter is too small, in being remarkable in regurgitation precision falling, a nozzle blockades, and the regurgitation becomes impossible. If it exceeds 100 micrometers, since the drop breathed out will become large and the diameter of impact will also become large, the precision which arranges a spacer may become coarse.

Two or more nozzles of the above-mentioned ink jet equipment are arranged at the head by the arrangement method usually arranged at equal intervals in the direction which intersects perpendicularly to the migration direction of the head of ink jet equipment.

[0015]

The desirable minimum of the path of the drop of the spacer dispersion liquid which carry out the regurgitation from the above-mentioned nozzle is 10 micrometers, and an upper limit is 80 micrometers. Since a drop becomes it light that it is less than 10 micrometers, if it is disturbed by the air current, an impact location may shift and it exceeds 80 micrometers, since the diameter of impact will become large, it is necessary to make a drop reach the target in a very high precision. As an approach of controlling the path of the above-mentioned drop, the approach of optimizing the aperture of a nozzle, the approach of optimizing the electrical signal which controls an ink jet head, etc. are mentioned, for example. The approach of optimizing the electrical signal which controls the above-mentioned ink jet head is effective in profit, when using the ink jet equipment of a piezo method.

[0016]

By the manufacture approach of the liquid crystal display of this invention, a spacer is arranged on a substrate by breathing out the drop of spacer dispersion liquid from the nozzle of the abovementioned ink jet equipment, and making it reach the target on a substrate.

If the manufacture approach of the liquid crystal display of this invention is used, also making it arrange at random can also patternize and arrange the spacer on a substrate in a specific location, but in order to suppress deterioration of the display image quality resulting from spacers, such as an optical omission, arranging into the non-display part of a panel is desirable. Although there is a part in which a TFT component is located if shown in the protection-from-light layer and TFT-liquid-crystal display which are called the black matrix formed in the perimeter of a pixel as the above-mentioned non-display part, it is desirable to arrange a spacer under a black matrix so that a TFT component may not be destroyed. The width of face of the above-mentioned black matrix is usually 10–30 micrometers.

[0017]

As for the arrangement number of a spacer, it is usually desirable to 1mm square of field that they are 50–350 pieces. Although you may arrange by what kind of pattern into a part like the bottom throat of a black matrix as long as it is the range which fills this grain density, it is desirable to aim at and arrange the part corresponding to the lattice point of the protection–from–light field of the shape of that grid on one substrate to the color filter which consists of a grid–like protection–from–light field in order to prevent the flash to a display.

[0018]

In order to enable arrangement of such a spacer, by the manufacture approach of the liquid crystal display of this invention, the regurgitation of a drop is performed moving a nozzle and a substrate

relatively, and it carries out as [become / the distance between the location where the drop tip reached the target on the substrate, and the location which the drop back end reached (distance I between impact) / larger than 40 micrometers].

By making distance I between impact larger than 40 micrometers, spacer dispersion liquid reach the target on a substrate by the manufacture approach of the liquid crystal display of this invention by the regurgitation approach of conventional spacer dispersion liquid to spacer dispersion liquid having reached the target as a drop of one circle configuration on the substrate as a drop of a circle configuration small divided in elliptical [some of / some of / a drop or]. In addition, when several drops of breathed-out drops are divided and reach the target, the distance between drops with the drop which separated most distantly [drop / which reached the target first], and reached the target turns into the distance I between impact. [0019]

The mimetic diagram in which showing the mimetic diagram of the impact condition at the time of making the drop of spacer dispersion liquid reach the target on a substrate by the regurgitation approach of conventional spacer dispersion liquid in $\underline{\text{drawing 2}}$, and showing an example of the impact condition at the time of making the drop of spacer dispersion liquid reach the target on a substrate by the regurgitation approach of the spacer dispersion liquid in the manufacture approach of the liquid crystal display of this invention was shown in $\underline{\text{drawing 3}}$.

As compared with the diameter of impact at the time of making the drop of spacer dispersion liquid reach the target on a substrate by the regurgitation approach of the conventional spacer dispersion liquid shown in drawing 2 (D1) The minor axis (D2) of a drop elliptical [at the time of making the drop of spacer dispersion liquid reach the target on a substrate by the regurgitation approach of the spacer dispersion liquid in the manufacture approach of the liquid crystal display of this invention shown in drawing 3] and the greatest diameter of impact in the inside of the drop divided small (D3) become small. It becomes easy to fit in the non-display part of a panel. [0020]

The above-mentioned impact condition is decided by the flight condition after a drop jumps out of the nozzle prepared in the head, and the relative velocity V1 of a substrate and a nozzle. That is, as it reaches the target on a substrate as it is, without being divided in the air as the drop of spacer dispersion liquid was shown in drawing 4, although the spacer dispersion liquid breathed out by the ink jet method became a rod-like drop from a nozzle and it was breathed out or was shown in drawing 5, it is divided in two or more drops of drops in the air, and it reaches the target on a substrate. Under the present circumstances, since it reaches the target near the same part on a substrate even if it is which flight condition when the relative velocity V1 of a nozzle and a substrate is very small, it becomes a circle configuration mostly. When the relative velocity V1 of a nozzle and a substrate is small, it becomes elliptical even if it is which flight condition. When the relative velocity V1 of a nozzle and a substrate is large and it does not dissociate in the air, it becomes elliptical, and when dissociating in the air, it becomes elliptical [which was divided small / several drops of circle configurations or elliptical].

Although the distance I between impact is omitted for details Are computable with the above-mentioned formula (1). Therefore, the relative velocity V1 (m/s) of a nozzle and a substrate, Time amount t taken to finish breathing out the drop back end of spacer dispersion liquid from a nozzle since the drop tip of spacer dispersion liquid begun to be breathed out from a nozzle (s), Distance [of a nozzle and a substrate] L (m), the include angle theta of the front face of a substrate, and the discharge direction of the drop of spacer dispersion liquid to make (degree) Distance I between impact can be made larger than 40 micrometers by controlling the rate V2 (m/s) at the tip of a drop of spacer dispersion liquid, and the rate V3 (m/s) of the drop back end of spacer dispersion liquid.

[0022]

Next, each parameter of the above-mentioned formula (1) is explained.

First, distance of the drop delivery (nozzle tip) of a head and a substrate is set to L, it carries out leaning a head (nozzle) so that the include angle of a substrate side and the discharge direction of a drop to make may be set to theta etc., and a head is installed. After discharge and time amount t pass so that the rate at the tip of a drop may be set to V2 from the nozzle in spacer dispersion liquid to the substrate which is moving so that the relative velocity of a head and a substrate may

be set to V1, the regurgitation [the drop back end] is finished. The rate of the drop back end at this time is set to V3. This is repeated by making this into 1 cycle, and the drop of spacer dispersion liquid is arranged on the substrate.

[0023]

From the above-mentioned formula (1), in order to enlarge distance I between impact Enlarge distance L of the relative velocity V1 of a nozzle and a substrate, the regurgitation time amount t, a nozzle, and a substrate, or The include angle theta of the front face of a substrate and the discharge direction of the drop of spacer dispersion liquid to make is brought close horizontally. Make sintheta small or What is necessary is to be late in the rate V2 at the tip of a drop of spacer dispersion liquid, and the rate V3 of the drop back end of spacer dispersion liquid, and just to make small the rate V3 of the drop back end of spacer dispersion liquid to the rate V2 at the tip of a drop of spacer dispersion liquid.

[0024]

The upper limit of the relative velocity V1 of the above-mentioned nozzle and a substrate is decided by capacity of driving gears, such as acceleration precision, location precision, etc. of a driving gear, and, at present, is 100 m/s extent.

By enlarging relative velocity V1 of the above-mentioned nozzle and a substrate, regurgitation spacing (time amount of 1 cycle) of spacer dispersion liquid is short, and when it becomes impossible to arrange a spacer at desired spacing, it can solve by dividing into multiple times, making spacer dispersion liquid reach the target, or increasing the number of nozzles. It may not be limited especially as an approach of dividing into the above-mentioned multiple times and making spacer dispersion liquid reaching the target, for example, for every time, the migration direction may be changed by turns, and may carry out the regurgitation (both-way regurgitation), and the regurgitation only of the time of migration (one-way regurgitation) may be carried out to a uni directional.

[0025]

The above-mentioned regurgitation time amount t is set as 3 microseconds – 1ms according to the control condition of the electrical potential difference impressed to a piezo-electric element. The control condition of the electrical potential difference impressed to the above-mentioned piezo-electric element is set up according to surface tension, viscosity, etc. of a wave control condition and spacer dispersion liquid so that the regurgitation of the spacer dispersion liquid can be carried out stably.

[0026]

The minimum with the desirable distance L of the above-mentioned nozzle and a substrate is 200 micrometers, and a desirable upper limit is 3mm. When it is less than 200 micrometers, a nozzle and a substrate contact by unexpected vibration, a blemish may be attached to a substrate or a nozzle may be damaged. When it exceeds 3mm, since the drop of spacer dispersion liquid is small, that it is easy to be influenced of the air current in an ambient atmosphere, it becomes, or deflection of few drops is expanded, and problems, such as becoming easy to shift from the impact location of anticipation, may occur. A more desirable minimum is 300 micrometers and a more desirable upper limit is 1.5mm.

[0027]

The minimum with the desirable include angle theta of the front face of the above-mentioned substrate and the discharge direction of the drop of spacer dispersion liquid to make is 5 times, and a desirable upper limit is 175 degrees. The time amount to which a drop will stay in the air by the time it reaches the target if it is less than 5 times or exceeds 175 degrees is prolonged, like the time of the distance L of a nozzle and a substrate becoming large, since the drop of spacer dispersion liquid is small, that it is easy to be influenced of the air current in an ambient atmosphere, it becomes or deflection of few Maine drops is expanded, and problems, such as becoming easy to shift from the impact location of anticipation, may occur. [0028]

Generally the rate V2 at the tip of a drop of the above-mentioned spacer dispersion liquid is controllable by piezo-type ink jet equipment in the range of 3 - 20 m/s by making the electrical potential difference impressed to a piezo-electric element fluctuate. The desirable minimums of the rate V2 at the tip of a drop of the above-mentioned spacer dispersion liquid are 5 m/s, and desirable upper limits are 12 m/s.

The rate V3 of the drop back end of the above-mentioned spacer dispersion liquid is smaller than the rate V2 at the tip of a drop of spacer dispersion liquid, and, generally is 1 – 10 m/s. The rate V3 of the drop back end of the above-mentioned spacer dispersion liquid is decided by the separation condition of the drop of spacer dispersion liquid, i.e., the surface tension and viscosity of spacer dispersion liquid.

[0029]

By the time the drop is breathed out in the shape of a rod and reaches a substrate as it mentioned above, it may not be divided, or it may be divided. It is the case where it is not divided, and by the time it reached the target, as it was shown in <u>drawing 4</u>, when becoming a spherical drop in the air, the drop tip speed and the back end rate at the time of impact become almost the same. Since the rod-like drop becomes spherical, the drop rates at the time of impact differ as strictly as the drop tip speed and the back end rate at the time of the regurgitation, but to a drop rate, since the difference is small, it presupposes that it is the same here.

On the other hand, when divided in some drops, it is thought that the drop tip speed at the time of the regurgitation turns into a rate of the head drop at the time of impact (henceforth the Maine drop), and the drop back end rate at the time of the regurgitation turns into a rate of the drop at the tail end at the time of impact (henceforth a satellite drop).

In addition, when drop tip speed is 3 or less m/s, a drop is not usually divided in many cases, and when drop tip speed is 3-20 m/s, a drop is divided in many cases. [0030]

By drying the spacer dispersion liquid which reached the target on the substrate by the above-mentioned approach, a spacer is arranged on a substrate.

Although the approach of it not being limited especially as the above-mentioned approach of carrying out desiccation, for example, heating a substrate, the approach which has sprayed hot blast enough and carries out it are mentioned, in order to gather up a spacer near the center of an impact drop in a desiccation process, it is desirable to set the concentration of the contact angle and spacer to the boiling point of a medium, drying temperature, the drying time, the surface tension of a medium, and the orientation film of a medium etc. as suitable conditions.

[0031]

In order to gather up a spacer near the center of an impact drop in a desiccation process, while a spacer moves in a substrate top, it is desirable to dry with a certain amount of time amount width of face so that a liquid may not be lost. However, when a medium contacts the long duration orientation film at an elevated temperature, the orientation film may be polluted and the display image quality as a liquid crystal display may be spoiled. Moreover, if the drying time becomes remarkably long even if it is the conditions that substrate temperature is comparatively low, the productive efficiency of a liquid crystal display will fall. Furthermore, if what is easy to volatilize at a room temperature as a medium is used, since ink jet dischargeability will be spoiled that it is easy to dry the spacer dispersion liquid near the nozzle of ink jet equipment, it is not desirable. Moreover, floc may generate by desiccation by the time of manufacture of dispersion liquid, or the tank.

[0032]

When these conditions are taken into consideration, it is desirable that substrate skin temperature when spacer dispersion liquid reach the target on a substrate in the manufacture approach of the liquid crystal display of this invention is the temperature lowest 20 degrees C or more than the boiling point of the liquid of a low-boiling point included in spacer dispersion liquid. When the temperature lowest 20 degrees C than the boiling point of the liquid of a low-boiling point included in spacer dispersion liquid is exceeded, this liquid may vaporize rapidly, and when remarkable, it may move about on a substrate the whole drop by rapid ebullition of a liquid it not only becoming impossible to move a spacer but, and the arrangement precision of a spacer may fall remarkably. [0033]

moreover, in taking the desiccation approach of drying a medium, raising substrate temperature gradually after spacer dispersion liquid reach the target on a substrate Substrate skin temperature when spacer dispersion liquid reach the target on a substrate is the temperature lowest 20 degrees C or more than the boiling point of the liquid of a low-boiling point included in spacer dispersion liquid, and it is desirable that substrate skin temperature until it carries out the completion of desiccation does not exceed 90 degrees C, and it is desirable not to exceed 70 more

degrees C. When substrate temperature when a drop reaches the target exceeds the temperature lowest 20 degrees C than the boiling point of the liquid of a low-boiling point included in spacer dispersion liquid, this liquid may vaporize rapidly, and when remarkable, it may move about on a substrate the whole drop by rapid ebullition of a liquid it not only becoming impossible to move a spacer but, and the arrangement precision of a spacer may fall remarkably. Moreover, when substrate temperature until it carries out the completion of desiccation exceeds 90 degrees C, the orientation film may be polluted and the display image quality of a liquid crystal display may be spoiled.

In addition, the time of the drop on a substrate disappearing, as for the above-mentioned completion of desiccation is said.

[0034]

[0038]

Heating sticking by pressure is carried out using the substrate and circumference sealant which counter the substrate which has arranged the spacer at the above-mentioned process, and liquid crystal is filled up with the manufacture approach of the liquid crystal display of this invention into the opening between two more substrates.

[0035]

It is not limited especially as a spacer with which the manufacture approach of the liquid crystal display of this invention is presented, for example, the silica particle of an inorganic system, the particle of an organic macromolecule system, etc. are mentioned. Especially, the particle of an organic macromolecule system has the moderate degree of hardness which does not damage the orientation film formed on the substrate of a liquid crystal display, tends to follow in footsteps of change of the thickness by thermal expansion or the heat shrink, and is suitable from there being comparatively still less migration of the spacer inside a liquid crystal display. [0036]

It is not limited especially as a particle of the above-mentioned organic macromolecule system, but the thing which comes to carry out the polymerization of the mixture of a monofunctional monomer and a polyfunctional monomer for the reasons of reinforcement etc. is usually mentioned. The loadings of the polyfunctional monomer in the above-mentioned mixture have 30 or less desirable % of the weight.

It is not limited especially as the above-mentioned monofunctional monomer. For example, styrene, alpha methyl styrene, Styrene derivative; vinyl chlorides, such as p-methyl styrene, p-chloro styrene, and chloro methyl styrene; Vinyl acetate, vinyl ester [, such as propionic-acid vinyl,]; -- unsaturated nitrile [, such as acrylonitrile]; (meta) -- a methyl acrylate -- An ethyl acrylate, butyl acrylate (meta), 2-ethylhexyl acrylate (meta), (Meta) (Meta) Acrylic ester (meta) derivatives, such as acrylic-acid stearyl, ethylene glycol (meta) acrylate, trifluoroethyl (meta) acrylate, pentafluoro propyl (meta) acrylate, and cyclohexyl (meta) acrylate, etc. are mentioned. These monofunctional monomer may be used independently and may use two or more sorts together. [0037]

It is not limited especially as the above-mentioned polyfunctional monomer. For example, a divinylbenzene, 1, 6-hexane JIORUJI (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, Tetra-methylol METANTORI (meta) acrylate, tetramethylol propane tetrapod (meta) acrylate, Diallyl phthalate and its isomer, triallyl isocyanurate, and its derivative, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate and its derivative, Pen TAERISURITORUTORI (meta) acrylate, pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, Polyethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, such as dipentaerythritol hexa (meta) acrylate and ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Polypropylene GURIKORUJI (meta) acrylate, such as propylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Polytetramethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, neopentyl GURIKORUJI (meta) acrylate, 2, such as 1, 3-butylene GURIKORUJI (meta) acrylate, 2, and 2-screw [4-(meta-chestnut ROKISHI ethoxy) phenyl] pro pansy (meta) acrylate, 2 and 2-hydrogenation screw [4-(meta-KURIROKISHI poly ethoxy) phenyl] pro pansy (meta) acrylate, 2, and 2-screw [4-(acryloxy poly ethoxy) phenyl] pro pansy (meta) acrylate, 2, and 2-screw [4-(acryloxy ethoxy) phenyl] pro pansy (meta) acrylate, 2, and 2-screw [4-(acryloxy ethoxy) phenyl] pro pansy (meta) acrylate, 2, and 2-screw [4-(acryloxy ethoxy) phenyl] pro pansy (meta) acrylate, 2, and 2-screw [4-(acryloxy ethoxy) poly propoxy) phenyl] pro pansy (meta) acrylate etc. is mentioned. These polyfunctional monomer may be used independently and may use two or more sorts together.

It is not limited especially as an approach of carrying out the polymerization of the mixture of the above-mentioned monofunctional monomer and a polyfunctional monomer, and manufacturing a

particle, for example, a suspension polymerization, a seed polymerization, a distributed polymerization, etc. are mentioned.

The above-mentioned suspension polymerization is the approach of distributing and carrying out the polymerization of the monomer constituent which consists of a monomer and a polymerization initiator into a poor solvent so that it may become the target particle diameter. That by which the dispersion medium used for a suspension polymerization usually added the distributed stabilizer to water is used. As a distributed stabilizer, a meltable giant molecule, for example, polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyrrolidone, methyl cellulose, ethyl cellulose, polyacrylic acid, polyacrylamide, polyethylene oxide, etc. are mentioned into a medium. Moreover, the surfactant of nonionicity or ionicity is also used suitably.

Although the polymerization conditions in the above-mentioned suspension polymerization change with classes of the above-mentioned polymerization initiator or monomer, polymerization temperature usually has 3 - 24 hours suitable for 50-80 degrees C and polymerization time amount.

The above-mentioned suspension polymerization has the comparatively large particle size distribution of the particle obtained, and since the particle of powder is probably obtained, it is suitable for the purpose which manufactures the particle of two or more particle diameter. [0039]

The above-mentioned seed polymerization is a polymerization method swollen even to the target particle diameter by making the mono dispersion seed particle child who compounded in the soap free polymerization or the emulsion polymerization absorb a polymerization nature monomer further. Although not limited especially as an organic monomer used for the above-mentioned seed particle child, in order to stop the phase separation at the time of a seed polymerization, as for a seed particle child's presentation, it is desirable to use the monomer component at the time of a seed polymerization and a near object, and styrene, its derivative, etc. are desirable from the point of the mono dispersion nature of particle system distribution etc. Since the above-mentioned seed particle child's particle size distribution is reflected also in the particle size distribution after a seed polymerization, it is desirable that it is mono dispersion as much as possible, and it is desirable that it is 5% or less as a CV value. In order that phase separation with a seed particle child may tend to occur at the time of a seed polymerization, a seed particle child presentation and the near presentation of the monomer made to absorb at the time of a seed polymerization are as much as possible desirable. For example, if a seed particle child is a styrene system and it is an aromatic series system divinyl monomer and acrylic, it is desirable to make an acrylic multivinyl monomer absorb.

the above-mentioned seed polymerization — the seed particle child 1 weight section — receiving — a monomer — 20 – 100 weight ******* — things are desirable. When the disruptive strength of the bridge formation particle obtained may become inadequate in case of under 20 weight sections and the 100 weight sections are exceeded, particle coalescence etc. may start at the time of a seed polymerization, and particle size distribution may spread. [0040]

In the above-mentioned seed polymerization, a distributed stabilizer can also be used if needed. As the above-mentioned distributed stabilizer, a meltable giant molecule is desirable to a medium, for example, polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyrrolidone, methyl cellulose, ethyl cellulose, polyacrylic acid, polyacrylamide, polyethylene oxide, etc. are mentioned to it. Moreover, the surfactant of nonionicity or ionicity is also used suitably.

Since a monodisperse particle is obtained without classifying, the above-mentioned seed polymerization is suitable for the purpose which manufactures the particle of specific particle diameter in large quantities.

[0041]

The above-mentioned distributed polymerization is the approach of depositing a generation polymer with particle shape, by the polymer generated although the monomer was dissolved performing a polymerization by the poor solvent system which is not dissolved, and adding a macromolecule system distribution stabilizer in this system. Although it is [that condensation of a particle tends to occur] difficult for stability to obtain a mono dispersion bridge formation particle when the polymerization of the bridge formation component is generally carried out by the distributed polymerization, it becomes possible by selecting conditions to carry out the

polymerization of the monomer containing a bridge formation component. However, it is desirable to make a cross-linking monomer into 50 % of the weight or more in [all] a monomer from the condensation at the time of a polymerization or a strong viewpoint. Since the particle front face formed at the time of a polymerization is soft in a solvent when there are few amounts of a cross-linking monomer in [all] a monomer than 50 % of the weight, if there will be little crosslinking density even if fusion is caused by the collision of particles, and the diameter distribution of a particle may become large, it may become floc further and it maintains mono dispersion nature, sufficient disruptive strength as a spacer may not be obtained.

Since a monodisperse particle is obtained without classifying, the above-mentioned distributed polymerization is suitable for the purpose which manufactures the particle of specific particle diameter in large quantities.

[0042]

A polymerization initiator is used in the case of the above-mentioned polymerization. As a polymerization initiator, azo system compounds, such as organic peroxide, such as a benzoyl peroxide, lauroyl peroxide, an orthochromatic chloro benzoyl peroxide, an orthochromatic methoxy benzoyl peroxide, 3 and 5, 5-trimethylhexanoyl peroxide, t-butylperoxy2-ethylhexanoate, and di-t-butyl peroxide, azobisisobutyronitril, azobis cyclohexa carbonitrile, and azobis (2,4-dimethylvaleronitrile), are mentioned, for example. In addition, the amount of the polymerization initiator used usually has desirable 0.1 – 10 weight section to the polymerization nature monomer 100 weight section.

[0043]

Although it should be suitably determined as a medium used in the case of the above-mentioned polymerization by the polymerization nature monomer to be used, alcohols, cellosolves, ketones, or a hydrocarbon is suitable, for example, ketones, such as cellosolve; acetones, such as alcohols; methyls cellosolve, such as an acetonitrile, N.N-dimethylformamide, a SHIMECHIRU sulfoxide, an ethyl-acetate; methanol, ethanol, and propanol, and ethylcellosolve, a methyl ethyl ketone, methyl butyl ketone, and 2-butanone, are mentioned. These media may be used independently and two or more sorts may be used together.

[0044]

The minimums with desirable compressibility (henceforth K value 10%) when fixed reinforcement is needed from being used as gap material of a liquid crystal display and a diameter displaces the above-mentioned spacer 10% are 2000MPa(s), and desirable minimums are 15000MPa(s). When a spacer deforms by press ** at the time of assembling a liquid crystal display if it is less than 2000 MPas, a suitable gap may be unable to be taken and 15000MPa is exceeded, the orientation film on a substrate may be damaged and the abnormalities in a display may occur.

In addition, it can ask from a load for above-mentioned 10% K value to be the smooth end face of a cylinder with a diameter [made from a diamond] of 50 micrometers using a minute compression test machine (Shimadzu PCT-200 grade) based on the Patent Publication Heisei No. 503180 [six to] official report, and make a particle distorted 10%.

[0045]

The above-mentioned spacer may be colored and used in order to raise the contrast of a liquid crystal display. As a colored spacer, what was processed by carbon black, a disperse dye, acid dye, basic dye, the metallic oxide, etc., the thing which the film of the organic substance was formed in the front face, and was decomposed, or carbonized and colored at the elevated temperature are mentioned, for example.

In addition, when the quality of the material itself which forms a spacer has the color, you may use as it is, without coloring.

[0046]

The above-mentioned spacer may prepare a glue line in a front face, or may perform surface qualification for not disturbing orientation of surrounding liquid crystal.

The approach of depositing resin on a spacer front face and embellishing on it as an approach of performing the above-mentioned surface qualification, for example as indicated by JP,1-247154,A, the approach of making the functional group on the front face of a spacer and the compound which reacts act, and embellishing as indicated by JP,9-113915,A, the method of performing graft polymerization on a spacer front face, and performing surface qualification as indicated by JP,11-223821,A, etc. are mentioned. The approach of forming in a spacer front face the surface layer

combined chemically is suitable from the ability to prevent exfoliation of the surface layer in the inside of the cel of a liquid crystal display, and the elution to liquid crystal. Since the method of performing graft polymerization on a front face by making an oxidizing agent react to the spacer which is indicated by JP,9-113915,A and which has a reducibility radical on a front face, and generating a radical especially can form the consistency of a surface layer by sufficient high thickness, it is desirable.

The above-mentioned spacer dispersion liquid distribute the above-mentioned spacer in a medium.

As a medium of the above-mentioned spacer dispersion liquid, the various compounds of a liquid can be used at a room temperature. Especially, the liquid of water solubility or a hydrophilic property is desirable. In addition, since the head of some ink jet equipments is made to the drainage system application, in case those heads are used, since a liquid invades the member which constitutes a head or a hydrophobic, strong solvent melts some adhesives on which a member is pasted up, it is not desirable.

Moreover, since the resin thin film which consists of polyamide resin called the orientation film for regulating the orientation of a liquid crystal molecule is usually formed in the front face of the substrate used for a liquid crystal display, there must not be no orientation film stain resistance which permeates into this orientation film or is dissolved as the above-mentioned medium. [0048]

As a liquid of the above-mentioned water solubility or a hydrophilic property, monoalcohol, such as ethanol besides pure water, n-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 1-methoxy-2-propanol, furfuryl alcohol, and tetrahydrofurfuryl alcohol, is mentioned, for example. moreover, polymer [of ethylene glycol such as ethylene glycol, a diethylene-glycol recall, triethylene glycol, and tetraethylene glycol]; -- these monomethyl ether, the monoethyl ether, mono-isopropyl ether, the monopropyl ether, the monobutyl ether, etc. are low-grade -- alkyl ester, such as low-grade dialkyl ether; mono-acetate, such as monoalkyl ether; wood ether, diethylether, diisopropyl ether, and dipropyl ether, and diacetate, is mentioned. Moreover, low-grade monoalkyl ether, such as polymer [of propylene glycols such as propylene glycol, a dipropylene glycol recall, tripropylene glycol, and a tetrapropylene glycol,]; or ******'s and others monomethyl ether, the monoethyl ether, mono-isopropyl ether, the monopropyl ether, and the monobutyl ether; alkyl ester, such as low-grade dialkyl ether; mono-acetate, such as wood ether, diethylether, diisopropyl ether, and dipropyl ether, and diacetate, is mentioned. Moreover, 1,3-propanediol, 1, 2-butanediol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 3-methyl-1,5pentanediol, The 3-hexene -2, 5-diol, 1,5-pentanediol, 2, 4-pentanediol, The 2-methyl -2, 4pentanediol, 2, 5-hexandiol, Diols, such as 1,6-hexanediol and neopentyl glycol The ether

Furthermore, dimethyl sulfoxide, thiodiglycol, a N-methyl-2-pyrrolidone, An N-vinyl-2-pyrrolidone, r-butyrolactone, 1, 3-dimethyl-2-imidazolidine, Sulfolane, formamide, N.N-dimethylformamide, N, and N-diethyl formamide, N-methyl formamide, an acetamide, N-methyl acetamide, alpha-terpineol, ethylene carbonate, propylene carbonate, screw-beta-hydroxyethyl sulfone, screw-beta-hydroxyethyl urea, N,N-diethylethanolamine, ABIECHI Norian, diacetone alcohol, a urea, etc. are mentioned.

trimethylolethane, and pentaerythritol, or the ether derivative of those, an acetate derivative, etc.

derivative of diols, the acetate derivative of diols, a glycerol, 1, 2, 4, - butane triol, 1 and 2, 6-

hexane triol, Polyhydric alcohol, such as 1, 2, 5, - pentanetriol, trimethylol propane,

[0049]

are mentioned.

[0047]

As for the medium of the spacer dispersion liquid with which the manufacture approach of the liquid crystal display of this invention is presented, it is desirable that the boiling point contains a less than 100-degree C liquid. The boiling point is 70-degree-C or more less than 100-degree C organic solvent more preferably.

as such an organic solvent, ethanol, n-propanol, 2-propanol, etc. are low-grade, for example — a monoalcohol; acetone etc. is mentioned. After breathing out spacer dispersion liquid on a substrate, in case it is made to dry, it can be made to volatilize at comparatively low temperature, if such an organic solvent is used.

By the manufacture approach of the liquid crystal display of this invention, since the orientation

film will be polluted and the display image quality of a liquid crystal display will be spoiled if a hot medium contacts the orientation film, drying temperature cannot be made not much high. Then, it is desirable to use the liquid of a low-boiling point comparatively in this way.

The desirable minimum of the content of a less than 100-degree C liquid is 10 % of the weight, and the above-mentioned boiling point of a desirable upper limit is 80 % of the weight. When the rate of drying in a comparatively low drying temperature may be slow when it is less than 10 % of the weight, productive efficiency may fall and it exceeds 80 % of the weight, ink jet dischargeability may be spoiled or possibility that floc will occur as a result that it is easy to dry by the time of manufacture of spacer dispersion liquid or the tank may become [the spacer dispersion liquid near the nozzle of ink jet equipment] being easy to dry highly.

In addition, in this invention, the boiling point means the boiling point under the conditions of one atmospheric pressure.

[0050]

Moreover, as for a less than 100-degree C liquid, it is desirable that surface tension [in / in the above-mentioned boiling point / 20 degrees C] is 25 or less mN/m. Common ink jet equipment shows a good regurgitation precision that the surface tension of the liquid which carries out the regurgitation is 30 - 50 mN/m. On the other hand, the surface tension of the dispersion-liquid drop breathed out on the substrate is suitable for the higher one moving a spacer in a desiccation process. Since surface tension of spacer dispersion liquid has been carried out to the surface tension of a less than 100-degree C liquid being 25 or less mN/m comparatively low at the time of the regurgitation, the above-mentioned boiling point can acquire a good regurgitation precision, after reaching the target on a substrate, it vaporizes ahead of other components in spacer dispersion liquid, the surface tension of dispersion liquid becomes high, and migration of the spacer which goes centering on an impact area becomes easy to take place.

As for the medium of the spacer dispersion liquid with which the manufacture approach of the liquid crystal display of this invention is presented, it is desirable that the boiling point contains a liquid 150 degrees C or more. It is 150-degree-C or more organic solvent 200 degrees C or less more preferably.

As such an organic solvent, lower alcohol ether, such as ethylene glycol, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol, and wood ether, is mentioned, for example. By containing such a liquid, spacer dispersion liquid can dry superfluously near the nozzle of ink jet equipment, and it can control that regurgitation precision falls, or dry by the time of manufacture of spacer dispersion liquid, or the tank, and floc occurs.

The desirable minimum of the content of a liquid 150 degrees C or more is 10 % of the weight, and the above-mentioned boiling point of a desirable upper limit is 80 % of the weight. If the fall of regurgitation precision and generating of floc according that it is less than 10 % of the weight to desiccation of spacer dispersion liquid become easy to take place and it exceeds 80 % of the weight, the drying time is remarkable and not only starting effectiveness falls, but deterioration of the display image quality of the liquid crystal display by contamination of the orientation film will become easy to take place.

[0052]

Moreover, as for a liquid 150 degrees C or more, it is desirable that surface tension [in / in the above-mentioned boiling point / 20 degrees C] is 30 or more mN/m. Thereby, after the liquid of a low-boiling point vaporizes more, the surface tension of spacer dispersion liquid is kept high, and migration of a spacer becomes [after the drop of spacer dispersion liquid reaching the target on a substrate] easy to take place.

[0053]

The minimums with the desirable viscosity of the above-mentioned spacer dispersion liquid are 0.5 mPa-s, and desirable upper limits are 15 mPa-s. If it becomes difficult to control discharge quantity if it is less than 0.5 mPa-s, it may stop being able to carry out the regurgitation of it stably and 15 mPa-s is exceeded, the regurgitation may not be able to be carried out with ink jet equipment. More desirable minimums are 5 mPa-s and more desirable upper limits are 10 mPa-s. In addition, among -5-50 degrees C, it may carry out controlling the head temperature of ink jet equipment etc., and the solution temperature at the time of the regurgitation of spacer dispersion liquid may be adjusted so that it may become the desirable viscosity range.

[0054]

The minimum with the desirable spacer concentration in the above-mentioned spacer dispersion liquid is 0.05 % of the weight, and a desirable upper limit is 5 % of the weight. When the probability for a spacer not to be contained in the breathed-out drop if it is less than 0.05 % of the weight becomes high and exceeds 5 % of the weight, that it is easy to blockade the nozzle of ink jet equipment, it becomes, or the number of the spacers contained in the drop which reached the target increases too much, and migration of a spacer may stop being able to happen easily due to a desiccation process. A more desirable minimum is 0.1 % of the weight, and a more desirable upper limit is 2 % of the weight.

As for a spacer, in the above-mentioned spacer dispersion liquid, it is desirable to distribute in the shape of a simple grain child. When an aggregate exists in spacer dispersion liquid, when remarkable, regurgitation precision not only falls, but it may cause lock out for the nozzle of ink jet equipment.

[0056]

In the above-mentioned spacer dispersion liquid, the adhesion component for giving an adhesive property, various kinds of surfactants for the purpose which, and controls physical properties, such as surface tension and viscosity, and regurgitation precision is improved or improves migratory [of a spacer], a viscous regulator, etc. may be added further. [the purpose] [improving distribution of a spacer]

[0057]

What is not limited especially as a substrate with which the manufacture approach of the liquid crystal display of this invention is presented, for example, is used as a panel substrate of a liquid crystal display generally [glass, a resin plate, etc.] is mentioned.

[0058]

By the manufacture approach of the liquid crystal display of this invention, the spacer dispersion liquid breathed out from the nozzle of ink jet equipment so that the distance I between impact may become larger than 40 micrometers to a substrate side The relative velocity V1 of a head and a substrate, the include angle theta of a substrate side and the discharge direction of a drop to make The time amount t taken to finish breathing out the back end since a drop tip begun to be breathed out from a head delivery Since the distance L of the drop delivery of a head and a substrate, the rate V2 at the tip of a drop, and the rate V3 of the drop back end are controlled, the drop configuration at the time of impact serves as an ellipse form or a drop is divided, the width of face of the drop which reached the target as a result becomes easy to be settled in the non-display part of a narrowing panel.

Thereby, by the manufacture approach of the liquid crystal display of this invention, a spacer can be alternatively arranged into the non-display part of narrow width of face, and the outstanding liquid crystal display without the display image quality fall by optical leakage and an optical omission happening from the perimeter of a spacer can be manufactured efficiently. [0059]

[Example]

Although an example is hung up over below and this invention is explained to it in more detail, this invention is not limited only to these examples.

[0060]

(Example 1)

(Production of the particle for spacers)

After mixing the benzoyl-peroxide 1.3 weight section to homogeneity with the separable flask as the divinylbenzene 15 weight section, the iso octyl acrylate 5 weight section, and a polymerization initiator and then carrying out injection candle power stirring of the 3% water-solution 20 weight section of polyvinyl alcohol (GL-03, Kuraray Co., Ltd. make), and the sodium-dodecyl-sulfate 0.5 weight section, the ion-exchange-water 140 weight section was added. The reaction was performed at 80 degrees C under the nitrogen air current for 15 hours, stirring this solution. Hot water and an acetone performed classification actuation for the obtained particle after washing, the acetone was vaporized, and the particle was obtained. The mean particle diameter of the obtained particle was 5.0 micrometers, and the CV value was 3.0%.

(Surface treatment of a spacer)

The obtained particle 5 weight section was supplied in the dimethyl sulfoxide (DMSO) 20 weight section and the hydroxy methacrylate 20 weight section, and after making SONIKETA distribute, it agitated to homogeneity. Nitrogen gas was introduced into the system of reaction, and churning was continued at 30 degrees C for 2 hours. The 2nd cerium ammonium solution of nitric acid 10 weight section of 0.1 mols / L prepared in the 1-N nitric-acid water solution to this was added, and the reaction was continued for 5 hours. The reaction mixture after polymerization reaction termination was taken out, and a particle and reaction mixture were carried out the ** exception with the 3-micrometer membrane filter. Ethanol and an acetone washed this particle enough, reduced pressure drying was performed in the vacuum dryer, and the spacer was obtained. [0062]

(Preparation of spacer dispersion liquid)

Took the initial complement so that it might become predetermined spacer concentration about the obtained spacer, added slowly to the dispersion medium of the presentation indicated to Table 1, and it was made to distribute by agitating enough, using SONIKETA, and spacer dispersion liquid were prepared.

The obtained spacer dispersion liquid were filtered in the stainless steel mesh of a 10-micrometer opening, removed the aggregate, and presented evaluation with ink jet equipment with it. [0063]

[Table 1]

	分散液A	分散液B
イソプロピルアルコール		
(対分散媒重量%)	50	_
エチレングリコール		
(対分散媒重量%)	30	70
水		
(対分散媒重量%)	20	30
スペーサ		
(対分散媒重量%)	0.50	0.50

[0064]

(Arrangement of the spacer by the ink jet method)

The regurgitation to the substrate top heated at 80 degrees C with the ink jet equipment which carried the head with an aperture [of a piezo method] of 40 micrometers was performed. In addition, heating of a substrate was performed by heating a stage at the heater attached in the stage.

The value of each parameter in the spacer dispersion-liquid regurgitation was shown in Table 2. In addition, the solution (the Nissan chemistry company make, SANEBA 150) which contains polyimide with a spin coat method as a substrate on the color filter substrate which equipped the front face with the ITO transparent electrode was applied to homogeneity, and after drying at 150 degrees C, what calcinates for 1 hour, was stiffened at 230 degrees C, and formed the orientation film was used. The black matrix whose width of face is 25 micrometers shall be formed between the pixels (75-micrometer [150 micrometers by] pitch) of a color filter, and this color filter substrate shall be arranged at intervals of 110 micrometers every other Rhine train of the length of this black matrix with ink jet equipment. That is, it has arranged in 150-micrometer [110 micrometers by] pitch.

Thus, 200 spraying consistencies /of the arranged spacer were set to 2 mm. [0065]

In order to make it dry further and to make a substrate fix a spacer after checking that the spacer dispersion liquid breathed out by the substrate have dried completely visually, the substrate was moved on the hot plate heated by the degree of 150 degree C, and was heated, and it was left for 30 minutes.

[0066]

The substrate which has arranged the obtained spacer, and the opposite substrate were stiffened for lamination and a sealant by heating 150 degrees C for 1 hour using the circumference sealant, and the empty cel which is 5 micrometers was produced, and the cel gap filled up liquid crystal into this with the vaccum method, carried out inlet closure by the obturation agent, and produced the liquid crystal display.

[0067]

About the obtained liquid crystal display, display image quality was evaluated by the following criteria.

O: a spacer was hardly accepted into the viewing area, but there was no optical omission resulting from a spacer, and it was a good image.

**: Some spacer was accepted into the viewing area and there was an optical omission resulting from a spacer.

x: Many spacers were accepted into the viewing area and there was an optical omission resulting from a spacer. The result was shown in Table 2.

[0068] (Examples 2-8)

Except dispersion liquid and an ink jet regurgitation control parameter having been shown in Table 2, the liquid crystal display was produced like the example 1, and display image quality was evaluated.

The result was shown in Table 2.

[0069]

(Examples 1-3 of a comparison)

Except dispersion liquid and an ink jet regurgitation control parameter having been shown in Table 2, the liquid crystal display was produced like the example 1, and display image quality was evaluated.

The result was shown in Table 2.

[0070]

(Examples 9 and 10)

When the liquid crystal display was produced like examples 4 and 8 except having justified so that the impact location of the drop of spacer dispersion liquid might be come on the intersection of a black matrix and display image quality was evaluated, display image quality excelled examples 4 and 8 in O further.

[0071]

[Table 2]

計算値 実測値 ^a 44径 μm μm (μm) 97 110 25 73 75 35 98 88 30 68 60 40 96 90 35 74 72 30 87 92 25 74 60 40 17 測定不可 110 8 測定不可 120 13 測定不可 95	*	7条4代4亿	着單	着弾閒距離		
s μm μm 1 3 97 110 25 2 3 73 75 35 2 4 98 88 30 0 1 68 60 40 3 74 72 30 4 87 92 25 9 4 87 92 25 1 1 74 60 40 10 3 17 瀬底不可 110 10 1 8 瀬底不可 120 1 1 3 13 瀬底不可 95	V ₃	(商)	計算値	実測値	看弹径 (,, m)	表示画質
3 97 110 25 3 73 75 35 4 98 88 30 1 68 60 40 3 74 72 30 4 87 92 25 1 74 60 40 3 17 測定不可 10 1 8 測定不可 95 3 13 測定不可 95			μm	mπ		
3 73 75 35 4 98 88 30 1 68 60 40 3 96 90 35 4 87 92 25 1 74 60 40 3 17 測定不可 110 1 8 測定不可 95 3 13 測定不可 95	3.1	3	26	110	25	0
4 98 88 30 1 68 60 40 3 96 90 35 4 74 72 30 1 74 60 40 3 17 瀬定不可 110 1 8 測定不可 95 3 13 測定不可 95	3.2	3	73	75	35	0
1 68 60 40 3 96 90 35 4 74 72 30 1 74 60 40 3 17 測定不可 110 1 8 測定不可 95	4.2	4	98	88	30	0
3 96 90 35 3 74 72 30 4 87 92 25 1 74 60 40 3 17 測定不可 110 1 8 測定不可 95	3.0	-	68	09	40	◁
3 74 72 30 4 87 92 25 1 74 60 40 3 17 測定不可 110 1 8 測定不可 120 3 13 測定不可 95	3.3	3	96	06	35	0
4 87 92 25 1 74 60 40 3 17 測定不可 110 1 8 測定不可 120 3 13 測定不可 95	3.4	3	74	72	8	0
1 74 60 40 3 17 測定不可 110 1 8 測定不可 120 3 13 測定不可 95	4.9	4	87	92	25	0
3 17 測定不可 110 1 8 測定不可 120 3 13 測定不可 95	3.1		74	09	40	◁
1 8 測定不可 120 3 13 測定不可 95	3.3	က	17	測定不可	110	×
3 13 測定不可 95	3.0	-	. 8	測定不可	120	×
	4.1	က	13	測定不可	95	×

		,	インクジ	インクジェット吐出制御ペラメージ	出制御く	ジーメージ
	分散液	V_1	θ	t	Ĺ	V ₂
		s/mm	废	sπ	μm	m/s
実施例1	А	200	06	10	1000	7.2
実施例2	А	200	30	10	1000	7.4
実施例3	А	400	90	12	1500	12.0
実施例4	A	200	90	7	1000	4.9
実施例5	В	200	90	10	1000	8.2
実施例6	В	200	30	10	1000	8.7
実施例7	В	400	90	12	1500	15.0
実施例8	В	200	06	7	1000	5.5
比較例1	А	100	90	10	1000	7.2
比較例2	А	500	90	5	1000	3.1
比較例3	В	100	90	10	1000	8.0

[0072]

[Effect of the Invention]

According to this invention, a spacer can be arranged with a sufficient precision into the non-display part of a liquid crystal display substrate, and the manufacture approach of a liquid crystal display of having the high display quality which prevented the optical leakage and the optical omission by the spacer can be offered.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the mimetic diagram showing the configuration of the conventional liquid crystal display.

[Drawing 2] It is the mimetic diagram showing the impact condition at the time of making the drop of spacer dispersion liquid reach the target on a substrate by the regurgitation approach of conventional spacer dispersion liquid.

[Drawing 3] It is the mimetic diagram showing the impact condition at the time of making the drop of spacer dispersion liquid reach the target on a substrate by the regurgitation approach of the spacer dispersion liquid concerning this invention.

[Drawing 4] It is the mimetic diagram showing signs that it reaches the target on a substrate, without dividing the drop breathed out from the nozzle.

[Drawing 5] It is the mimetic diagram showing signs that the drop breathed out from the nozzle is divided in the air, and reaches the target on a substrate.

[Description of Notations]

- 1 Transparence Substrate
- 2 Polarizing Plate
- 3 Transparent Electrode
- 4 Color Filter
- 5 Black Matrix
- 6 Overcoat
- 7 Liquid Crystal
- 8 Spacer
- 9 Orientation Film
- 10 Drop Which Reached the Target

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the mimetic diagram showing the configuration of the conventional liquid crystal display.

[Drawing 2] It is the mimetic diagram showing the impact condition at the time of making the drop of spacer dispersion liquid reach the target on a substrate by the regurgitation approach of conventional spacer dispersion liquid.

[Drawing 3] It is the mimetic diagram showing the impact condition at the time of making the drop of spacer dispersion liquid reach the target on a substrate by the regurgitation approach of the spacer dispersion liquid concerning this invention.

[Drawing 4] It is the mimetic diagram showing signs that it reaches the target on a substrate, without dividing the drop breathed out from the nozzle.

[Drawing 5] It is the mimetic diagram showing signs that the drop breathed out from the nozzle is divided in the air, and reaches the target on a substrate.

[Description of Notations]

- 1 Transparence Substrate
- 2 Polarizing Plate
- 3 Transparent Electrode
- 4 Color Filter
- 5 Black Matrix
- 6 Overcoat
- 7 Liquid Crystal
- 8 Spacer
- 9 Orientation Film
- 10 Drop Which Reached the Target

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CORRECTION OR AMENDMENT

[Kind of official gazette] Printing of amendment by the convention of 2 of Article 17 of Patent Law

[Section partition] The 2nd partition of the 6th section [Publication date] March 9, Heisei 18 (2006. 3.9)

[Publication No.] JP,2004-37855,A (P2004-37855A)

[Date of Publication] February 5, Heisei 16 (2004. 2.5)

[Annual volume number] Public presentation / registration official report 2004-005

[Application number] Application for patent 2002-194956 (P2002-194956)

[International Patent Classification]

```
GO2F
        1/1339
                    (2006.01)
B05D
        3/00
                    (2006.01)
B05D
        7/00
                    (2006, 01)
G<sub>02</sub>F
        1/13
                    (2006.01)
[FI]
G02F
       1/1339
                500
B05D
       3/00
B05D
      7/00
                101
GO2F
      1/13
```

[Procedure revision]

[Filing Date] January 17, Heisei 18 (2006. 1.17)

[Procedure amendment 1]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] Claim

[Method of Amendment] Modification

[The contents of amendment]

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the manufacture approach of a liquid crystal display of having the process which arranges a spacer on said substrate, by breathing out the drop of spacer dispersion liquid from the nozzle of ink jet equipment, and making it reach the target on a substrate,

In the process which arranges said spacer on a substrate The relative velocity V1 (m/s) of said nozzle and said substrate, Time amount t taken to finish breathing out the drop back end of said spacer dispersion liquid from said nozzle since the drop tip of said spacer dispersion liquid begun to be breathed out from said nozzle (s), Distance [of said nozzle and said substrate] L (m), the include angle theta of the front face of said substrate, and the discharge direction of the drop of said spacer dispersion liquid to make (degree) Distance I between impact found by the following formula (1) is made larger than 40 micrometers by controlling the rate V2 (m/s) at the tip of a drop of said spacer dispersion liquid, and the rate V3 (m/s) of the drop back end of said spacer dispersion liquid.

The manufacture approach of the liquid crystal display characterized by things.

[Equation 1]

$$1 = V_1 t + \frac{LV_1}{\sin \theta} \cdot \frac{V_2 - V_3}{V_2 V_3} \tag{1}$$

[Claim 2] It is the manufacture approach of a liquid crystal display according to claim 1 of having the process which the substrate which has arranged the spacer, and the substrate which does not arrange the spacer are made countering. Furthermore, one of substrates It is the manufacture approach of the liquid crystal display which the color filter which consists of a pixel field arranged according to the fixed pattern and a protection–from–light field of the shape of a grid which demarcates said pixel field is formed, and is characterized by arranging the spacer in the location corresponding to the lattice point of the protection–from–light field of the shape of said grid. [Claim 3] Spacer dispersion liquid characterized by being used for the manufacture approach of a liquid crystal display according to claim 1 or 2.

[Claim 4] It is spacer dispersion liquid used for the manufacture approach of the liquid crystal display which has arranged the spacer in the location of the arbitration on a substrate by the ink jet method,

At least, a spacer and a medium are contained,

The liquid of less than 100 degrees C of boiling points is contained ten to 80% of the weight as said medium, and said spacer content is 0.05 - 5 % of the weight,

- The viscosity in a 5-50-degree C temperature requirement is 0.5 - 15 mPa-s.

Spacer dispersion liquid characterized by things.

[Claim 5] It is spacer dispersion liquid used for the manufacture approach of the liquid crystal display which has arranged the spacer in the location of the arbitration on a substrate by the ink jet method,

At least, a spacer and a medium are contained,

The liquid of 150 degrees C or more of boiling points is contained ten to 80% of the weight as said medium, and said spacer content is 0.05 - 5% of the weight,

- the viscosity in a 5-50-degree C temperature requirement comes out 0.5 to 15 mPa-s, and there is

Spacer dispersion liquid characterized by things.

[Claim 6] It is spacer dispersion liquid used for the manufacture approach of the liquid crystal display which has arranged the spacer in the location of the arbitration on a substrate by the ink jet method,

At least, a spacer and a medium are contained,

10-80 % of the weight of liquids of less than 100 degrees C of boiling points and 80-10 % of the weight of liquids of 150 degrees C or more of boiling points are contained as said medium, and said spacer content is 0.05-5 % of the weight,

- The viscosity in a 5-50-degree C temperature requirement is 0.5 - 15 mPa-s.

Spacer dispersion liquid characterized by things.

[Claim 7] The liquid of 150 degrees C or more of boiling points Ethylene glycol, propylene glycol, 1,3-propanediol, 1, 2-butanediol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 3-methyl-1,5-pentanediol, The 3-hexene -2, 5-diol, 1,5-pentanediol, 2, 4-pentanediol, The 2-methyl -2, 4-pentanediol, 2, 5-hexandiol, 1,6-hexanediol, and spacer dispersion liquid according to claim 5 or 6 characterized by being at least one sort chosen from the group which consists of neopentyl glycol.

[Claim 8] The liquid crystal display characterized by coming to use claim 1, the manufacture approach of a liquid crystal display given in two, or spacer dispersion liquid given in any 1 term of claims 3-7.

[Translation done.]